

Beiträge zur Elektronenleitung im halbleitenden Aluminiumoxyd

von

AUGUST BEER

1961

Beiträge zur Elektronenleitung im halbleitenden Aluminiumoxyd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

August B e e r

aus

München



1. Berichterstatter: o.Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M.Schwab

2. Berichterstatter: o.Prof. Dr. W. Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 22.11.1961

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1960 bis April 1961 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. S c h w a b,

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, danke ich herzlich für die Überlassung des sehr interessanten Themas und die stets wohlwollende Hilfe zur Förderung dieser Arbeit.

Ebenfalls möchte ich an dieser Stelle der Firma Degussa für die erhaltene finanzielle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit besonders danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1) Einleitung	1
1.1) Theorie und Modellvorstellungen	1
1.2) Ältere Arbeiten	3
1.3) Problemstellung	4
2) Experimenteller Teil (Versuchsdurchführung)	6
2.1) Herstellen der Proben	6
2.2) Beschreibung der Apparatur	9
2.21) für Leitfähigkeitsmessungen an Luft	9
2.22) für Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck	11
2.3) Verwendete Öfen (elektr. Schaltungen)	15
2.4) Meßmethodik	17
2.5) Gang der Messungen	18
2.6) Fehlerbetrachtungen	20
3) Allgemeiner Teil (Meßergebnisse)	20
3.1) Bestimmung von Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie, proz. Raumerfüllung und Sauerstoffpartialdrucken ..	20
3.2) Voruntersuchungen	23
3.3) Untersuchungen zur Ermittlung des Leitungs- charakters	24
3.31) Leitfähigkeitsmessungen an dotierten, aus verschiedenen Ausgangssubstanzen herge- stellten Al_2O_3 - Proben	24
3.311) Aluminiumäthylat	24
3.312) Böhmit-Diaspor-Gemisch	26
3.313) Aluminiumhydroxydgel	31
3.314) γ - Al_2O_3	35
3.315) Handelsübliches Al_2O_3	35
3.32) Rückdotierungen	36
3.33) Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an dotierten u. undotierten α - Al_2O_3 - Proben	36

3.34) Gleichrichtereffekte an verschiedenen Doppelrandschichten	43
3.35) EPR - Spektren an weissen und grauen Aluminiumoxyden	45
3.4) Leitfähigkeitsmessungen beim thermischen Abbau verschiedener Aluminiumhydroxyde	48
3.5) Untersuchungen über den Einbau der Dotierung in $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ mit und ohne Fluorzusatz	56
4) Diskussion der Meßergebnisse	57
4.1) Aktivierungsenergie und Fermikante	57
4.2) Isolatornatur u. Leitungsmechanismus des Al_2O_3 ...	59
5) Zusammenfassung	61
6) Literaturverzeichnis	62

Meinen lieben Eltern

1. Einleitung.

1.1) Theorie und Modellvorstellungen:

Nach grundlegenden Arbeiten von SCHOTTKY, WAGNER, FRENKEL, SMEKAL u.a. sind die Diffusion von Gitterbausteinen, sowie die Tieftemperatur - Ionenleitfähigkeit eindeutige Fehlstellener - scheinungen im Kristall. Während bei tiefen Temperaturen der Kristall eine ideale Ordnung anstrebt, so ergeben sich mit steigender Temperatur steigende Abweichungen von der idealen Gitterstruktur. Ein gewisser Teil der Gitterbausteine wird seine regulären Gitterplätze verlassen und auf sogen. "Zwischengitterplätze" wandern. Die verlassenen Gitterplätze werden als "Leerstellen" bezeichnet. Im Idealkristall befinden sich die Gitterbausteine in ihren Potentialmulden und zur Überwindung der angrenzenden Potentialschwellen, etwa bei der Selbstdiffusion, wären beträchtliche Aktivierungsenergien erforderlich. Das Auftreten von Fehl - ordnungserscheinungen ist auch vom energetischen Standpunkt aus verständlich, da der fehlgeordnete Kristall eine größere Entropie gegenüber dem geordneten Kristall besitzt.-

Der Leitungsmechanismus eines oxydischen Halbleiters läßt sich nun sowohl wellenmechanisch als auch korpuskular erklären.

Im allgemeinen kann man die elektronenhalbleitenden Kristalle in drei Hauptgruppen einteilen. Diese sind die Elektronenüberschußleiter (n - Leiter), die Elektronendefektleiter (p - Leiter) und die Eigenhalbleiter. Bei dem gleichen Grundkristall treten aber auch Übergänge zwischen diesen Typen auf (amphotere Halbleiter), indem z.B. Ionenkristalle bei einem bestimmten Metalloidpartialdruck eine Eigenhalbleitung zeigen, die dann aber mit steigendem oder fallendem Metalloidpartialdruck zugunsten einer Elektronenüberschuß - oder Elektronendefektleitung aufgegeben wird.

Der Fehlordnungstyp des Eigenhalbleiters wird nur an stöchiometrisch zusammengesetzten Ionenkristallen beobachtet. Während man in den meisten Fällen über die spezielle Ionenfehllordnung keine Aussagen machen kann, so kann man doch die Elektronenfehllordnung vom Standpunkt der korpuskularen Betrachtungsweise folgendermaßen formulieren:

Ein gittermäßig gebundenes Elektron verläßt seinen Gitterplatz und befindet sich als quasifreies Elektron im Gitter. Dabei entsteht natürlich in der Gesamtheit der im Gitter gebundenen Elektronen ein Elektronenloch bzw. eine Elektronendefektstelle $\oplus$, die man als neues Korpuskularteilchen behandeln darf. Es gilt daher folgende symbolische Gleichung:

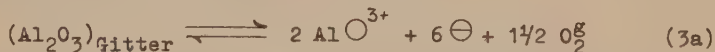


Daraus ersieht man, daß das Charakteristische eines Eigenhalbleiters die Gleichheit der Konzentration an quasifreien Elektronen $x_{\ominus}$ und Defektelektronen $x_{\oplus}$ ist:

$$x_{\ominus} = x_{\oplus} \quad (2)$$

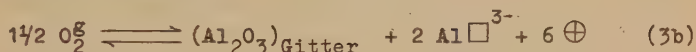
Ein Elektronenüberschußleiter kann aus einem stöchiometrisch aufgebauten Ionenkristall durch einen Metallüberschuß bzw. Metalloidüberschuß entstehen. Diese Fehlordnung kann in einem oxydischen Halbleiter dadurch entstehen, daß er bei höheren Temperaturen eine gewisse Menge an Sauerstoff abgibt, wobei es entweder zu einem Überschuß an Kationen durch Einbau auf Zwischengitterplätze $K\bigcirc$ oder zu einem Unterschluß an Sauerstoff durch Ausbildung von Sauerstoffionenleerstellen $O\Box''$ kommt. Die Elektroneutralität wird dadurch gewahrt, daß die dem entweichenden Sauerstoff im Kristall zur Verfügung stehenden Elektronen als freie Elektronen im Gitter zurückbleiben.

Angenommen Al_2O_3 wäre ein n - Leiter, so ließe sich der Dissoziationsvorgang folgendermaßen beschreiben:



Elektronendefektleiter können aus einem stöchiometrisch aufgebauten Ionenkristall durch einen Metalloidüberschuß oder Metallüberschuß entstehen. Die meisten p - leitenden oxydischen Halbleiter besitzen nun Kationenleerstellen $K\Box'$ in ihrem Gitter. Damit die Elektroneutralität gewahrt ist, muß natürlich eine äquivalente Zahl von Defektelektronen $\oplus$ auftreten.

Angenommen Al_2O_3 wäre ein p - Leiter, so ließe sich folgende Umsetzungsgleichung angeben:



In der Wellenmechanik wird der Leitungsmechanismus durch das Bändermodell beschrieben.

Im geordneten Kristallverband spalten die Energieeigenwerte der äußeren Elektronen in zahlreiche Terme auf und zwar in so dichter Folge, daß sich ein quasi - kontinuierliches Band von diskreten Energieeigenwerten ergibt. Als Valenzband wird das bei $T=0^\circ\text{K}$ vollbesetzte Band bezeichnet. Das am absoluten Nullpunkt unbesetzte Band, das energetisch höher liegt als das Valenzband, heißt Leitfähigkeitsband. Bei einem Eigenhalbleiter bewirken die vom Valenzband ins Leitfähigkeitsband gehobenen Elektronen zusammen mit den beim Ionisationsvorgang entstandenen Defektelektronen im Valenzband den Stromtransport.

1.2) Ältere Arbeiten:

Aluminiumoxyd findet in der Technik mannigfache Anwendung, sei es als korrosionsbeständiger Isolator oder als Katalysator. Große technische Bedeutung haben ferner anodisch hergestellte Oxydschichten auf Aluminium als Oberflächen - und Korrosionsschutz für Aluminiumbauteile, als Dielektrika für Elektrolytkondensatoren oder als Bestandteile am gleichrichtenden System $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Elektrolyt}$.-

Trotz dieser vielfältigen technischen Anwendungsmöglichkeiten existieren nur wenige Arbeiten, die sich auf die Aufklärung der Halbleiterstruktur des Aluminiumoxyds beziehen.

Im Jahre 1936 untersuchte W.HARTMANN (Lit.1) qualitativ die elektrische Leitfähigkeit hochgesintertter Aluminiumoxydproben in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und konnte dabei eine Elektronenüberschußleitfähigkeit nachweisen. Die gemessenen Proben waren bei 1800°C an Luft gesintert und hatten eine grau - weiße Farbe. Die aus diesen Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Aktivierungsenergien betrugen ca. $0,3 \text{ eV}$. Angaben über den Reinheitsgrad der verwendeten Proben fehlen allerdings.-

Die von G.HAASE und K.HELDT (Lit.2) im Jahre 1953 angestellten Leitfähigkeitsmessungen an Al_2O_3 -Proben mit einer Gesamtverunreinigung von 0,03% ergaben Aktivierungsenergien von ca. 2,5 eV. Diese Proben waren im Hochvakuum bei 1800 °C gesintert und hatten eine weiße Farbe. Diese Autoren machen ferner darauf aufmerksam, daß die von HARTMANN ermittelten Aktivierungsenergien völlig unspezifisch für das reine Aluminiumoxyd sind und die graue Farbe wahrscheinlich durch Verunreinigungen bedingt ist.

Die in der Diplomarbeit (Lit.3) an sehr reinen, weißen Al_2O_3 -Proben gemessenen Leitfähigkeitswerte ergaben ebenfalls Aktivierungsenergien von ca. 2,3 eV. In dieser Arbeit wurde auch versucht, durch Zusätze verschiedenwertiger Oxyde als sogen. Dotierungen auf den Leitungscharakter des α -Aluminiumoxyds zu schließen. Eine eindeutige Entscheidung war aber nicht möglich, da die zugesetzten Oxyde stark als Flußmittel wirkten, beim Sintern eine hohe Raumerfüllung in den Proben hervorriefen und damit einen eindeutigen Vergleich zwischen den dotierten und undotierten Proben hinsichtlich der Leitfähigkeit nicht zuließen.-

Im Jahre 1940 bestimmte H.RÖGENER (Lit.4) im Zusammenhang mit anderen oxydkeramischen Werkstoffen den Gleichstromwiderstand von Aluminiumoxyd.- D.SCHULTZE (Lit.5) wies an technischen Aluminiumoxydproben auf Grund von Leitfähigkeits- und Halleffektmessungen eine Elektronenüberschußleitfähigkeit nach. Die Messungen sind allerdings nicht sehr umfangreich, die Dotierungseffekte hinsichtlich der Leitfähigkeit teilweise innerhalb der Fehlergrenze, und es ist fragwürdig, ob die bei Isolatoren auftretenden äußerst geringen Hallspannungen noch einwandfrei abkompensiert werden können.-

1.3) Problemstellung:

Zahlreiche Arbeiten an Festkörpern, die wesentlich durch ihre Elektronenstruktur charakterisiert sind, haben den elektronischen Faktor in der heterogenen Katalyse in steigendem Maße in den Vordergrund treten lassen. (Lit.6), (Lit.7), (Lit.8)

Nachdem es G.-M.SCHWAB (Lit.9) an Hand der Ameisensäurezer - setzung an den sogen. Hume - Rothery Legierungen zum erstenmal gelungen war, einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Wirk - samkeit eines Katalysators und seinem elektronischen Aufbau zu finden, ging man sofort dazu über, solche Gesichtspunkte auch auf nichtmetallische Katalysatoren auszudehnen.

Als günstig erwiesen sich hier vor allem die oxydischen Kata - lysatoren, nicht nur wegen ihrer technischen Bedeutung als Kon - takte für Dehydratation, Isomerisierung und Oxydation, sondern weil man auch gewisse Anhaltspunkte über ihre elektronische Struktur besitzt. G.-M.SCHWAB und J.BLOCK (Lit.10) konnten nun im Falle des n - leitenden ZnO und des p - leitenden NiO feststellen, daß diese Oxyde in ihrer katalytischen Wirksamkeit maßgeblich durch ihre elektronische Fehlordnung bestimmt werden.

Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit war nun, mit Hilfe von verschiedenen Untersuchungsmethoden auf den Leitungscharakter bzw. auf die Fehlordnung von α - und γ - Al_2O_3 zu schließen und so für spätere katalytische Untersuchungen einen Vergleich zwis - chen Fehlordnung und katalytischer Aktivität vorzubereiten. Auch im Hinblick auf die Sperrschichttheorie schien es uns wichtig, Aufschlüsse über den Leitungscharakter von Al_2O_3 zu bekommen. Fern - er sollte auch die Phasenfolge beim thermischen Abbau von Alumi - niumhydroxyden mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen untersucht werden.-

Als Untersuchungsmethoden zur Aufklärung des Leitungscharak - ters schienen uns vor allem Leitfähigkeitsmessungen an verschie - den dotierten Al_2O_3 -Proben, Leitfähigkeitsmessungen in Abhängig - keit vom Sauerstoffpartialdruck, die Aufnahme von Paramagnetis - chen Elektronenresonanzspektren und elektrische Untersuchungen an Doppelrandschichten als geeignet.- Halleffektmessungen wären wegen der auftretenden extrem hohen elektrischen Widerstände nur bei sehr hohen Temperaturen und Magnetfeldstärken durchführbar. Ferner würden sich auch bei diesen Bedingungen noch große Isola - tionsschwierigkeiten bei der Führung der Strom - bzw. Hallsonden ergeben. Daher wurde auf diese Untersuchungsmethode verzichtet.-

2. Experimenteller Teil.

2.1) Herstellen der Proben:

Dotieren:

Es kamen zweierlei Dotierungsmethoden zur Anwendung: Erstens ein thermischer Einbau der Dotierung ins Al_2O_3 und zweitens Aluminiumäthylatfällungen in Gegenwart der Dotierung.

Für den thermischen Einbau wurde das Al_2O_3 mit 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,0 und 4,0 Atomprozent Cu_2O , Li_2O , NiO , MgO , GeO_2 , TiO_2 und WO_3 dotiert. Hergestellt wurde das Al_2O_3 meist durch thermischen Abbau verschiedener Aluminiumhydroxyde. Die Hydroxyde wurden dabei ca. 1 Std. lang bei 820°C getempert und die dabei entstandenen γ - bzw. α - Al_2O_3 -Proben anschließend dotiert. Die Dotierung wurde nun auf das hergestellte Al_2O_3 so bezogen, daß bei einer Dotierung von 1% jedes hundertste Teilchen Al durch ein Kation des zugesetzten Oxyds ersetzt war.-

Das Aluminiumäthylat wurde mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ dotiert. Das verwendete Nickelnitrat wurde dabei zuerst mit einer von SCHWARZENBACH (Lit.11) angegebenen Titrationmethode mit Murexid auf seinen Ni-Anteil untersucht. Das $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ war feucht und enthielt nur 97,6% d.Th. an Nickel. Dies wurde bei der Berechnung der in Al_2O_3 eingebauten Dotierungsmenge berücksichtigt.

Es wurden 3 verschiedene Nickelnitrateinwaagen in ca. 70 ml destilliertem Wasser aufgelöst und diese Lösungen mit flüssigem Sauerstoff ausgefroren. Auf das dabei entstandene Eis - Nickelnitratlösungsgemisch wurden langsam jeweils 5,0 g Aluminiumäthylat dazugegeben und die Mischung unter gelegentlichem Schütteln 7 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Unter diesen Bedingungen hydrolysiert das Aluminiumäthylat nach Angaben der Firma P.SPENCE (Widnes) hauptsächlich zu Bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Das Fällungsprodukt wurde dann abgenutscht und dreimal mit je ca. 10 ml H_2O gewaschen.

Das Waschwasser blieb beim Filtrat und dieses wurde auf zurückgebliebenes Ni bzw. Cu untersucht. Das in der Mutterlauge noch befindliche Cu wurde kolorimetrisch bestimmt. Der zurückgebliebene Nickelanteil wurde wieder nach der von SCHWARZENBACH (Lit.11) angegebenen Titrationsmethode ermittelt. Im Falle des Nickels ergab sich dabei folgendes:

Eingebaut in Al_2O_3 bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$	Verblieben i.d.Mutterlauge
--	----------------------------

0,943 Atom% Ni	0,137 Atom% Ni
4,71 "	0,88 "
11,92 "	6,26 "

Der bei der Fällung entstandene Bayerit wurde thermisch durch ein einstündiges Glühen bei 820 °C zum γ - Al_2O_3 abgebaut.

Pressen:

Verwendet wurde eine Tablettenpresse der Fa.P.WEBER (Stuttgart), die nach dem Prinzip einer hydraulischen Presse arbeitet. Die Pastillen wurden bei einem Druck von 80 at. 1 min. lang gepresst. Während dieser Zeit blieb der eingestellte Druck nicht konstant und mußte immer wieder nachgestellt werden, um bezüglich des Preßdruckes einheitliche Proben zu erhalten. Es hat sich ferner gezeigt, daß durch diesen längeren Preßvorgang die Konsistenz der Tabletten besser wurde. Preßdrucke über 80 at. führten zu mechanischen Spannungen und Verwerfungen in der Pastille. Häufig hat sich auch das Anfeuchten des Oxydpulvers und der Preßstempelwände auf die Konsistenz der Tabletten günstig ausgewirkt. Die aus dem Böhmit - Diaspor Gemisch hergestellten α - Aluminiumoxyde ließen sich teilweise sehr schlecht pressen. Der Durchmesser der gepressten Proben war in den meisten Fällen 10 mm, die Höhe lag zwischen 3 und 5 mm. Unebenheiten auf den Preßlingen wurden mit einer Rasierklinge beseitigt.- Es wurden bei jeder Meßreihe jeweils zwei Pastillen einer bestimmten Dotierungsmenge und zwei Proben des undotierten Oxydes gepresst.-

Sintern:

Die so dotierten und gepressten Tabletten wurden nun 15 Std. lang bei 820 °C in einem Simon - Müller Ofen getempert. Zur Herstellung von dotierten bzw. undotierten α - Al_2O_3 - Proben wurden die Preßlinge auf einem Degussit - Schiffchen 4 Std. lang in einem Silitrohrofen gesintert. Es sei noch erwähnt, daß die mit 80 at. gepressten und bei 1400 °C gesinterten Proben häufig deutliche Sprünge zeigten, während das bei den mit 30 at. gepressten Tabletten nicht beobachtet werden konnte.

Kontaktieren:

Zur Vermeidung hoher Übergangswiderstände an den Kontaktstellen wurden die Stirnflächen der Pastillen mit einem "Polierplatin" kontaktiert. Das Polierplatin (Polierplatin 175, Degussa) bestand aus 50% Platin und wurde von uns mit einem ebenfalls von der Fa. Degussa hergestellten Verdünnungsöl im ungefähren Mengenverhältnis von 1:5 verdünnt. Das so erhaltene Gemisch wurde mit einem Pinsel auf die glatten Stirnflächen der Proben aufgetragen. Anschließend wurden die kontaktierten Tabletten in einem offenen Simon - Müller Ofen ca. 1 Std. lang bei 800 °C getempert, wobei die organischen Bestandteile des Kontaktplatins verbrennen konnten.- Auf diese Weise erhielten wir sehr gut leitende Kontaktschichten, die genügend fest aufgebracht waren, sodaß keine störenden Übergangswiderstände mehr beobachtet werden konnten.-

Es sei ferner erwähnt, daß es uns nicht gelungen ist, mit einem von der Fa. Degussa hergestellten Glanzplatin (Glanzplatin 125) leitende Kontaktschichten herzustellen. Die so hergestellten Schichten hatten ferner eine sehr schlechte Haftung auf den Proben.

E.KAUER und O.E.KLINGER (Lit.12) stellten an ZrO_2 - Pastillen fest, daß die Leitfähigkeitswerte nicht verändert werden, wenn statt des Polierplatins eine aufgedampfte Platinschicht verwendet wurde. Eine Verunreinigung unserer Proben durch das aufgetragene Polierplatin war also nicht zu befürchten.

Nach einer schriftlichen Mitteilung von K.HELDT (Degussa), der ebenfalls bei der Untersuchung der Leitfähigkeit von Al_2O_3 - Proben das Polierplatin verwendete, soll es bei diesem Kontaktierungsverfahren zu keiner Diffusion des Platins ins Al_2O_3 kommen.-

2.2) Beschreibung der Apparatur:

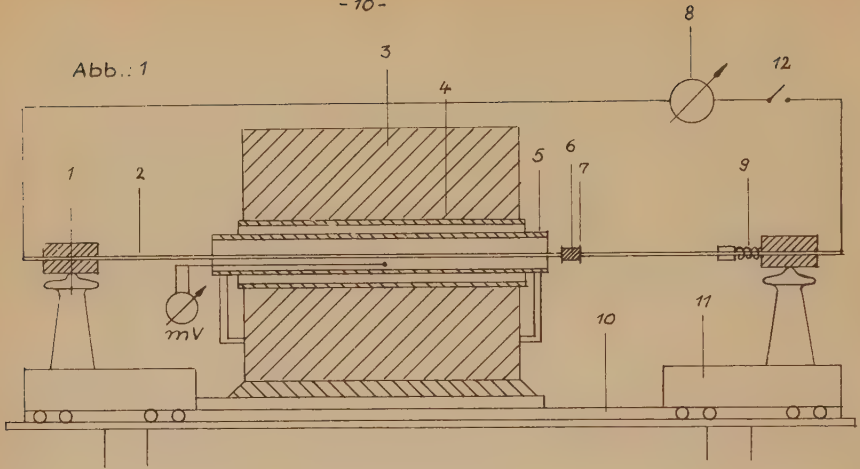
2.21) für Leitfähigkeitsmessungen an Luft: S. Abb.1, Seite 10.

Zur Halterung der Proben im Ofen diente eine Einspannvorrichtung, die im wesentlichen aus zwei ca. 5 mm dicken Pythagorasrohren (2) bestand. Diese Keramikrohre, die eine Länge von 75 bzw. 100 cm hatten, waren an ihren Enden mit Hilfe einer Holzkonstruktion auf Porzellanisolatoren (1) aufgebaut. In die Pythagorasrohre waren Platindrähte eingeführt und mit den an den freien Enden der Keramikrohre befindlichen Platinblechen (7) punktverschweißt. Ein Elektrodenrohr war unbeweglich, während das andere mit Hilfe einer Stahlfeder (9) gespannt werden konnte. Die Porzellanisolatoren waren auf Holzkästen (11) aufmontiert, die mit zwei Stahlschienen (10) starr miteinander verbunden waren. Zur Zentrierung der ganzen Anordnung wurden die Stahlschienen entlang von Holzleisten geführt. Zwischen den beiden Stahlschienen und den Holzkästen befand sich ein Silnitrohren (3). Durch Verschieben der Holzkästen konnte nun erreicht werden, daß die freien Enden der Keramikrohre mit den Platinblechen ausserhalb des Ofens waren. Die zu messende Probe (6) konnte so zwischen die Platinbleche mit einem bestimmten Druck eingespannt und durch Verschieben der Holzkästen wieder freischwebend in die Mitte des Ofens gebracht werden. In der Mitte des Ofens befand sich ein Thermoelement aus Platin/Platin-Rhodium. Der Thermoelementschweißpunkt befand sich in einem keramischen Röhrchen, berührte nicht das keramische Einlegerohr (5) des Ofens und war in unmittelbarer Nähe der Probe.

Die auf den Porzellanisolatoren aufgesteckte Haltevorrichtung war ferner coaxial zur Ofenöffnung durchbohrt, sodaß es immer möglich war, die Lage der Probe während der Messung zu beobachten. Die Probe konnte dann immer wieder mit der etwas beweglichen Halterung über den Thermoelementschweißpunkt gebracht werden.

In der einen Ofenöffnung befand sich ferner ein Glasröhrchen, durch das während der Messung getrockneter Stickstoff in den Ofen eingeleitet wurde.-

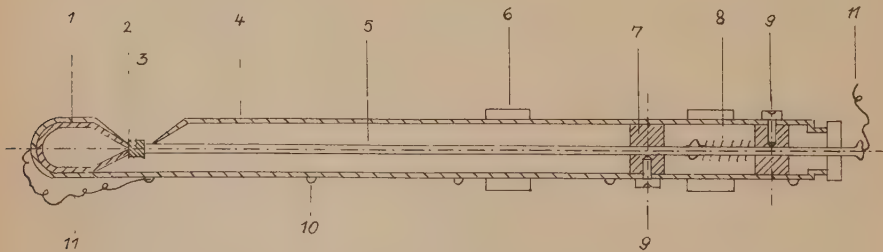
Abb.: 1



- 1: Porzellan - Isolatoren
- 2: Pythagorasrohr
- 3: Ofen
- 4: Silittrohr
- 5: Keram. Einlegerohr
- 6: Al_2O_3 - Probe

- 7: Platinbleche
- 8: Teraohmmeter
- 9: Feder
- 10: Stahlschiene
- 11: HolzKasten
- 12: Schalter

Abb.: 3



- 1: Kolben
- 2: Platinbleche
- 3: Al_2O_3 - Probe
- 4: Zellenrohr a. Quarz
- 5: Quarzrohr
- 6: Auflegestützen

- 7: Halterungen
- 8: Feder
- 9: Schraube, 3x um 120° versetzt
- 10: Ösen
- 11: Platindraht

Es sei erwähnt, daß sich diese Anordnung für Leitfähigkeitsmessungen an unseren extrem hochohmigen Proben sehr gut bewährt hat, da diese Konstruktion eine ausgezeichnete Isolation für auftretende Blindströme zeigte.- KAUER und KLINGER (Lit.12) verwendeten bei Leitfähigkeitsmessungen an den ebenfalls sehr hoch - ohmigen ZrO_2 Proben prinzipiell die gleiche Anordnung.-

2.22) für Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck:

Für diese Messungen wurde ein Vakuumofen und eine Leitfähigkeitszelle aus Quarz von der Fa. Degussa angefertigt und uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Vakuumanlage: s. Abb.2, Seite 12.

Die Vakuumanlage bestand im wesentlichen aus einem 80 cm langen Rohrofen (9) mit Kanthalwicklung (8), in dem sich ein Quarzrohr (7) mit einer Länge von 170 cm und einem Durchmesser von 5 cm befand. An den Enden des Quarzrohres befand sich je ein Aluminiumflansch (13). Diese Flansche waren durch Pizein (5) mit dem Quarzrohr verbunden und wurden beim Aufheizen des Ofens mit Wasser gekühlt (4), um ein Erweichen des Pizeins zu verhindern. Auf diese Flansche war dann jeweils ein Zentrierring (10) mit Gummidichtung (11) aufgesetzt. Die eine Flanschöffnung, in der das Thermoelement eingeführt war, war mit einer Aluminiumkappe und einem Spannring aus Aluminium (3) vakuumdicht abgeschlossen. In der Aluminiumkappe befand sich auch der Saugstutzen für die Pumpe. Durch diese von außen her aufgesetzte Kappe wurde ferner auch das aus Quarzglas gefertigte Thermoelement - Schutzrohr (6) geführt. An diesem Schutzrohr befanden sich Auflegestützen aus Quarz, die es ermöglichten, das Thermoelement axial in der Mitte des Quarzrohres zu führen. Als Thermoelement wurde ein Platin/Platin-Rhodium Element verwendet. Die Führung des Thermoelementrohres war nach außen hin durch Simmerringe (2) und eine Überwurfmutter (1) abgedichtet.

An der anderen Flanschöffnung, durch die die Leitfähigkeitszelle jeweils eingeführt wurde, war nun ein Zwischenflansch (14) aus Aluminium aufgesetzt.

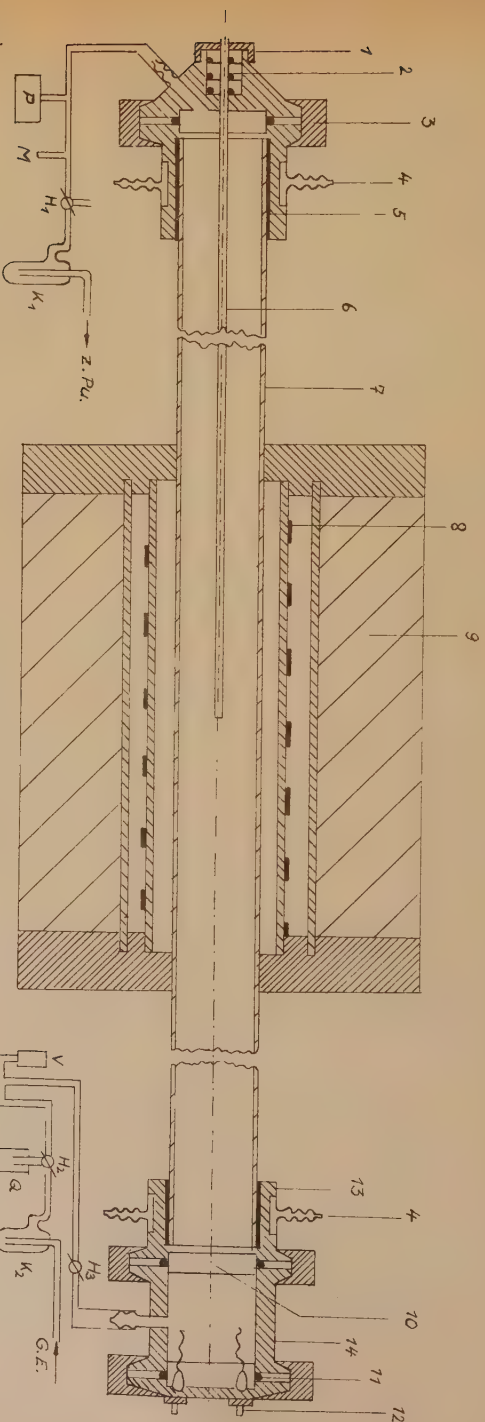


Abb. 2 (Schematisch)

- 1: Überwurfmutter
- 2: Simmerringe
- 3: Spannring
- 4: Kühlung
- 5: Pizein
- 6: Thermoelement
- 7: Quarzrohr

- P: Pironi
- M: Hg-Manometer
- K₁, K₂: Kühlfallen
- Pu: Pumpe
- V: Blüberventil
- G.E.: Gasellass

- 8: Konthalwicklung
- 9: Ofen
- 10: Zentrierung
- 11: Gummidichtung
- 12: Kontaktstift
- 13: Al-Flansch
- 14: Zwischenflansch

Beide Flansche waren nun wieder durch einen Zentrierring mit Gummidichtung und einen Spannring vakuumdicht verbunden. An die Öffnung des Zwischenflansches schloß sich wieder ein Zentrierring mit aufgesetzter Gummidichtung an. An diesen Zentrierring war nach außen hin eine Messingscheibe angesetzt, die mit dem Zwischenflansch durch einen Spannring verbunden war.

In dieser Messingscheibe befanden sich 4 Schott'sche Glaseinsätze mit nach außen führenden Kontaktstiften (12). Auf der Innenseite dieser Scheibe befanden sich 4 Kontaktbuchsen aus Silber. Am Zwischenflansch befand sich der Einlaßstutzen für die Gase. An diesen Einlaßstutzen schloß sich ein Schliffhahn H_3 , ein Quecksilber - Blubberventil V, ein Quecksilbergefaß Q mit Hahn H_2 und eine Kühlfalle K_2 an. H_3 diente als unmittelbarer Gaseinleitungshahn, Dreiweghahn H_2 zum Spülen der Zuleitungen und K_2 zum Ausfrieren des in der Luft befindlichen Wassers.

An den Saugstutzen schloß sich nach außen ein Pirani-Vakuummessinstrument P (Type LKB 3294 B), ein Quecksilbermanometer M mit einer angebrachten mm - Skala, ein Dreiweghahn H_1 , eine Kühlfalle K_1 und eine Ölpumpe (Leybold) an.

Mit Hilfe von Manometer M wurden die im Quarzrohr eingestellten CO-bzw. CO_2 - Drucke, sowie die durch Abpumpen von Luft sich ergebenden Luft - bzw. Sauerstoffpartialdrucke bis zu Drucken von 1,4 Torr O_2 bestimmt. Zur Bestimmung von O_2 - Partialdrucken kleiner als 1,4 Torr O_2 wurde das Pirani P mit einem Meßbereich von 760 bis $2,0 \cdot 10^{-3}$ Torr verwendet. Das Pirani, das mit einer Wärmeleitfähigkeitszelle arbeitet, war für Luft geeicht.

✓ Hahn H_1 diente zum Belüften der Ölpumpe, zur Abtrennung des evakuierten Quarzrohres von der Pumpe beim Gaseinlaß und zum Belüften des evakuierten Quarzrohres. Mit Manometer M konnte auch der jeweils vorhandene Atmosphärendruck bestimmt werden.

Leitfähigkeitszelle aus Quarz: s. Abb. 3, Seite 10.

Die Hauptschwierigkeit bei dieser Zellenkonstruktion war, eine möglichst gute Isolation zwischen den stromzuführenden Kontakten zu erreichen, damit die durch eine schlechte Isolation bedingten Blindströme nicht in die gleiche Größenordnung fallen, wie der eigentliche Probenstrom unserer extrem hochohmigen Al_2O_3 -Proben.

Dieses Problem wurde nun weitgehend durch folgende Anordnung gelöst:

Die Zelle bestand im wesentlichen aus einem Quarzrohr (4) mit einer Länge von 100 cm und einem Durchmesser von 3 cm. Auf diesem Rohr befanden sich Ösen (10) aus Quarz zur Durchführung der Stromzuleitungen. Durch Auflegestützen (6) aus Quarz, die ebenfalls auf dem Zellenrohr angebracht waren, war es möglich, die Zelle gut im Ofenquarzrohr zu halten und in die gleiche Lage wie das Thermoelement zu bringen.

Etwa 4 cm vom einen Ende des Quarzrohres entfernt, war eine ovale Öffnung vorhanden, die das Einführen der Probe (3) ermöglichte. Am gleichen Ende lag innerhalb des Zellenrohres ein Quarzkolben (1) mit einem Platinblech (2), das mit dem durch den Kolben und an der äußeren Zelle geführten Platindraht (11) punktverschweißt war.

Innerhalb des Zellenrohres befand sich ferner "freischwebend" ein Quarzrohr (5) mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 95 cm, das nur am anderen Ende der Zelle durch 2 zylindrische Metallführungen (7) gehalten wurde. Am Ende dieses 8 mm dicken Rohres war wieder ein Platinkontaktblech angebracht, das mit dem durch das Rohr geführten Platindraht punktverschweißt war. An einem Ende dieser Platindrähte befanden sich also Platinkontaktbleche, am anderen Ende aufgelötete Silberstifte, die auf die bereits erwähnten Silberbuchsen auf der Innenseite der Messingscheibe aufgesteckt werden konnten und so den elektrischen Kontakt vom Vakuum nach außen herstellten.

Die zwei bereits erwähnten Metallführungen waren mit je 3 um 120° versetzte Schrauben (9) mit dem Zellenrohr verbunden. Mit Hilfe dieser Schrauben konnte das Elektrodenrohr immer in die Mitte des Zellenrohres gebracht werden. Befand sich die Zelle im Vakuumofen, so war die eine Metallführung ca. 15 cm, die andere ca. 43 cm vom Ofen entfernt. Dieser Abstand war genügend groß, um größere Blindströme zwischen den Stromzuführungen zu vermeiden.-

Zwischen den zwei Metallführungen war eine Stahlfeder, mit deren Hilfe das "freischwebende" Elektrodenrohr gespannt werden konnte. Durch diese Spannvorrichtung war es möglich, die Probe zwischen die zwei Platinelektroden einzuklemmen.

Durch verschieden lange Kerben im Zellenrohrende konnten Leermessungen mit der Zelle durchgeführt werden, indem man das Elektrodenrohr zurückzog und in die entsprechende Kerbe einrasten ließ.

2.3) Verwendete Öfen (elektrische Schaltungen):

Für die Leitfähigkeitsmessungen an Luft wurde ein Silitrohr-Ofen der Fa. Heraeus verwendet. Mit Hilfe eines Regeltransformators konnte man bei einer Heizleistung von ca. 3,5 KW eine maximale Temperatur von 1500 °C erreichen. Dieser Ofen wurde auch als Sinterofen bei einer Temperatur von 1400 °C verwendet, da die im Ofen befindlichen Pythagorasrohre der Meßapparatur leicht entfernt werden konnten.- Die elektrische Schaltung für den Silitrohr-Ofen ist aus der Abb. 4, Seite 16 zu ersehen.-

Für Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wurde ein Ofen mit Kanthalbandwicklung mit einer maximal zulässigen Temperatureinstellung von 1200 °C verwendet. Dieser Ofen wurde aber wegen der im Innern befindlichen Quarzglasanordnung nur bis zu Temperaturen von maximal 950 °C aufgeheizt. Betrieben wurde der Ofen mit einem Regeltransformator (2,5 KW) und zwei zueinander parallel geschalteten Festtransformatoren (1,0 bzw. 1,5 KW).-

Obwohl der Thermoelementschweißpunkt in diesem Vakuumofen ca. 4 cm von der Probe entfernt war, ergaben sich keine Temperaturverfälschungen, da der Temperaturverlauf gezeigt hatte, daß sich in der Mitte des Ofens eine mindestens 10 cm lange konstante Temperaturzone einstellte.- Die elektrische Schaltung für den Vakuumofen ist in Abb. 5, Seite 16 dargestellt.-

Die Temperatur des Silitrohr-Ofens und des Vakuumofens konnte bei Dauerversuchen mit je einem Fallbügelregler und parallel zum Quecksilberrelais der Regler geschalteten Widerständen auf $\pm 5^{\circ}\text{C}$ konstant gehalten werden. Diese Regler wurden zuerst mit Hilfe von verschiedenen Schmelzen geeicht, deren Erstarrungspunkte genau bekannt waren. Als Nullstelle für die verwendeten Platin/Platin-Rhodium Thermoelemente wurde ein Dewar mit einem Eis - Wassergemisch verwendet.

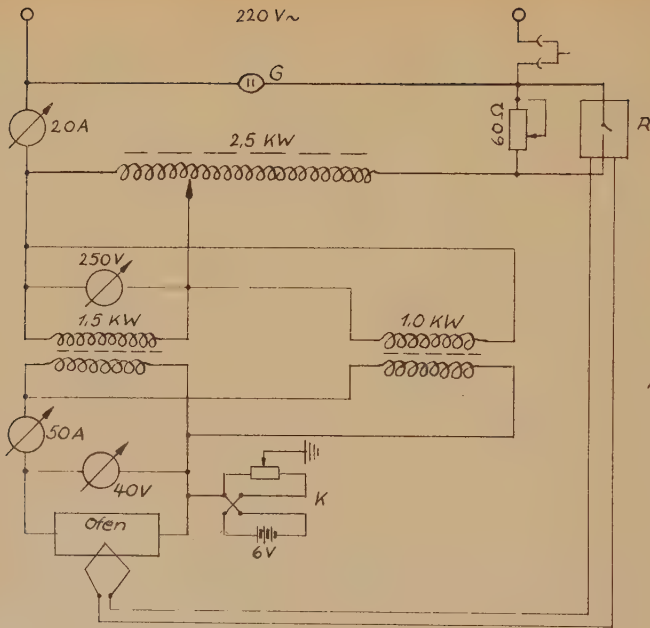


Abb.: 5

K: KompensationsKreis
G: Glimmlampe

R: Regler

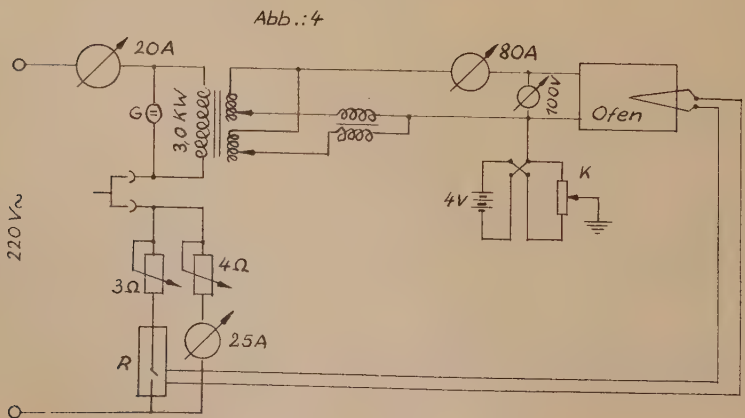


Abb.: 4

K: KompensationsKreis
G: Glimmlampe

R: Regler

Für Sintertemperaturen von 400 - 1000 °C wurden Simon - Müller Öfen verwendet, die mit einem Regeltransformator betrieben wurden. Als Thermoelement wurde hierfür ein Nickel/Nickel-Chrom Element verwendet. Diese Öfen wurden auch zum Einbrennen des Kontaktplatins benutzt.-

2.4) Meßmethodik:

Die zur Messung der spezifischen Leitfähigkeit an oxydischen Halbleitern häufig angewandte Vierpolmethode als sogen. Spannungsabgriffsverfahren konnte bei unseren extrem hochohmigen Proben nicht angewendet werden. In diesem Falle müßten nämlich vier Meßsonden vollkommen isoliert in der Apparatur geführt werden.

Wechselstrommessungen an unseren sehr hochohmigen Tabletten waren ebenfalls nicht möglich, obwohl sie wünschenswert gewesen wären, da der bei einer Zellenkapazität von nur 1 pF und einer Frequenz von 3 KHz entstehende kapazitive Blindstrom fast doppelt so groß wäre, als der bei einer Temperatur von 800 °C durch die Probe fließende Strom.

Das Prinzip unseres Meßverfahrens war das einer Gleichstrommessung, wie sie bereits K.HELDT (Lit.2) und H.RÜGENER (Lit.4) beim Al_2O_3 angewendet hatten.

Verwendet wurden zwei netzstabilisierte Gleichstromverstärker (Knick - Teraohmmeter) der Fa. Ulrich Knick (Berlin). Type H 21 mit logarithmischer Skala hatte einen Meßbereich von $5 \cdot 10^6$ bis $1 \cdot 10^{12} \Omega$ und eine Genauigkeit von $\pm 3\%$; Type H 26 ebenfalls mit logarithmischer Skala hatte einen Meßbereich von $1,5 \cdot 10^6$ bis $1 \cdot 10^{15} \Omega$ und eine Genauigkeit von $\pm 5\%$. Diese Teraohmmeter hatten eine Ausgangsspannung von ca. 80 Volt, die aber durch Entgegen-schalten einer Batteriespannung beliebig verändert werden konnte.

Zur Messung von Widerständen, die kleiner als $1,5 \cdot 10^6 \Omega$ waren, wurde eine empfindliche Wheatstone - Brücke verwendet.

Der vom Ofenpotential zum Meßpotential des Gleichstromverstärkers fließende Blindstrom konnte auch mit Hilfe der in der Diplomarbeit (Lit.3) angegebenen Wechselstromkompensation nicht vollständig abkompensiert werden, was wenigstens bei der Messung von sehr hochohmigen Prüfkörpern zu Fehlern führte.

Es wurde daher eine Gleichstromkompensation entwickelt.

Eine Art "Saugspannung" zwischen Ofenpotential und Erde machte es möglich, die auftretenden Blindströme vollkommen abzukompensieren. Die Kompensationsschaltung ist in Abb.4 bzw. Abb.5 (Seite 16) dargestellt.

Diese Blindströme ließen sich auch beseitigen, wenn man die Teraohmmeter nicht vom Netz aus, sondern mit Hilfe eines eigenen Wechselstromgenerators betreiben würde.- Es hat sich ferner gezeigt, daß diese Blindströme bei großen Heizleistungen am Ofen wesentlich stärker und auch schlechter abzukompensieren waren, als bei kleinen Leistungen.

Die bei Gleichstrommessungen an Oxyden häufig befürchteten Polarisationserscheinungen, kenntlich an einer trägen StromEinstellung oder an einer zeitlichen Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, konnten bei uns nur in sehr wenigen Fällen beobachtet werden. In diesen Fällen kamen die Meßwerte nicht zur Auswertung.

2.5) Gang der Messungen:

Vor der Messung wurden die geometrischen Abmessungen der Probe mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Daraufhin wurde zur Bestimmung der Leitfähigkeit an Luft die Probe in die Einspannvorrichtung mit einem bestimmten Druck eingespannt, in die Mitte des Ofens gebracht, wo sich der Thermoelementschweißpunkt befand. Daraufhin wurde der Ofen mit einer ganz bestimmten Heizleistung (2,2 KW) auf 860 °C aufgeheizt, um bei dieser hohen Temperatur die Feuchtigkeit der sehr hygroskopischen Proben während der Messung weitgehend auszuschalten. Gemessen wurde bei fallender Temperatur. Die Heizleistung wurde dabei langsam und kontinuierlich verringert, sodaß nach sorgfältiger Prüfung keine Relaxation der Temperatur des Thermoelementschweißpunktes und der Proben-temperatur gefunden werden konnte. Während der Messung wurde mit getrocknetem Stickstoff gespült, um den aus der Probe entstehenden Wasserdampf aus dem Meßteil zu entfernen und dadurch bei der Messung stabilere Verhältnisse zu bekommen.

Die Meßwerte wurden meistens in Temperaturintervallen von 50°C aufgenommen. Kurz vor der Ablesung des Meßwertes wurden die vorhandenen Blindströme mit Hilfe der angegebenen Gleichstromkompensation abkompensiert.

Bei Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck wurde die Probe in die Quarzzelle eingespannt, in den Ofen gebracht und in einem Vakuum von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ Torr bei einer Temperatur von ca. 900°C mindestens 12 Stunden lang ausgeheizt. Während dieser Zeit wurde der Widerstand der Probe laufend größer, da die Feuchtigkeit der Pastillen laufend kleiner wurde.

Im allgemeinen wurde nun zuerst die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von verschiedenen CO - CO₂ Puffern bestimmt. Vor dem Einlassen der Gase wurde das Quarzrohr mindestens auf einen Druck von $2 \cdot 10^{-2}$ Torr evakuiert. Dann wurde mehrmals Kohlenmonoxyd in das evakuierte Rohr eingeleitet und wieder abgepumpt. Anschließend wurde CO über das Blubbertventil in den Vakuumteil eingelassen, bis sich ein ganz bestimmter CO - Druck im Rohr eingestellt hatte. Mit CO₂ wurde daraufhin die Gaszuleitung gespült und dann das Rohr bis auf Atmosphärendruck mit CO₂ aufgefüllt. Der jeweils vorhandene Atmosphärendruck wurde nach jeder Messung bestimmt und in Rechnung gesetzt. Dann wurde solange gewartet, bis sich bei einer konstant gehaltenen Temperatur ein stabiler Wert der Probenleitfähigkeit ergab.

Anschließend wurde das Gasgemisch wieder aus dem Rohr abgepumpt und jeweils dasjenige Teilgas, das bei der vorangegangenen Füllung als letztes Gas eingeleitet wurde, wurde nun als erstes Gas in das Rohr eingelassen. Vor dem Einströmen des zweiten Gases wurden die Zuleitungen mit diesem Gas wieder gründlich gespült.

Wesentlich größere Sauerstoffpartialdrucke erhielten wir durch Abpumpen des mit Luft gefüllten Quarzrohres.- Das Rohr wurde mehrmals mit Luft gefüllt und wieder evakuiert, um die aus der vorangegangenen Messung noch vorhandenen CO-bzw.CO₂ - Restgase weitgehend aus dem Rohr zu entfernen. Die Luft wurde mit einem Gummigebläse über eine Kühlfalle und über das Blubbertventil in das Quarzrohr eingelassen. Durch sukzessives Abpumpen wurden dann die verschiedenen Sauerstoffpartialdrucke eingestellt.-

Als letzte Messung wurde die Leitfähigkeit der Probe bei einer Atmosphäre Sauerstoff bestimmt.-

2.6) Fehlerbetrachtungen (Reproduzierbarkeit):

Die geometrischen Abmessungen der Proben konnten auf $\pm 0,01$ mm genau bestimmt werden. Die Tablettentemperatur konnte mit einer Genauigkeit von ± 2 °C ermittelt werden. Die Teraohmmeter hatten eine Genauigkeit von ± 3 bzw. $\pm 5\%$.

Die trotzdem beobachteten größeren Abweichungen der Proben sind wahrscheinlich durch geringfügige Unterschiede bei der Herstellung der Proben, durch Feuchtigkeitseinflüsse und einer gewissen Inhomogenität der Tabletten zu erklären.

Um die Reproduzierbarkeit der Messung zu prüfen, wurden fast immer je zwei Proben einer bestimmten Dotierungsmenge gemessen.- Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit innerhalb einer Dotierungsreihe mindestens auf $\pm 15\%$ bestimmt werden konnte. Die aus der Leitfähigkeit ermittelte Aktivierungsenergie konnte auf ca. $\pm 0,1$ eV angegeben werden.

Die Sintertemperatur von 1400 °C konnte ferner auf ± 10 °C genau geregelt werden. Die Temperatur in den Simon-Müller Öfen ließ sich auf ± 5 °C konstant halten.

3. Allgemeiner Teil (Meßergebnisse).

3.1) Bestimmung von spez. Leitfähigkeit, Aktivierungsenergie, prozentualer Raumerfüllung und Sauerstoffpartialdrucken.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit läßt sich aus folgender Beziehung berechnen:

$$\sigma = \frac{\text{Länge}}{\text{Querschnitt}} \cdot \frac{1}{\text{elektr. Widerst.}} \quad \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$$

Im Falle unserer zylindrisch geformten Proben mit der Länge l und dem Durchmesser d ergibt sich:

$$\sigma = \frac{4}{d^2 \pi} \cdot \frac{1}{R} \quad \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \quad (5)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wird bei Halbleitern meist durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (6)$$

σ_0 = temperaturunabhängiger Faktor

ΔE = Aktivierungsenergie

k = Boltzmannkonstante

T = abs. Temperatur

Durch einfache Umformung von (6) ergibt sich folgende Gleichung:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{1}{2,3} \cdot \frac{\Delta E}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

2,3 = Brigg'scher Modul

Trägt man also $\log \sigma$ gegen $1/T$ auf, so ergibt sich eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt $\log \sigma_0$ und deren Neigung ein Maß für die Aktivierungsenergie ΔE der Leitfähigkeit ist.

Die prozentuale Raumerfüllung wurde aus folgender Beziehung bestimmt:

$$\text{Raumerfüllung in \%} = \frac{g_{\text{gewogen}}}{g_{\text{theoret.}}} = \text{"Füllfaktor"}$$

g_{gewogen} = Gewicht der Tablette

$$g_{\text{theoret.}} = V \cdot \rho = \frac{d^2 \pi}{4} \cdot l \cdot \rho$$

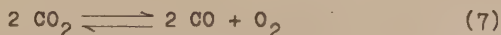
V = geometrisches Volumen der Probe; ρ = Röntgendichte.

Nach ZACHARIASEN (Lit.13) wurde die Röntgendichte von

$$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \quad \text{zu } \rho = 3,99$$

und von $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ zu $\rho = 3,40$ angenommen.-

Zur Berechnung des Sauerstoffpartialdrucks bei dem Dissoziationsgleichgewicht



wurden folgende Beziehungen verwendet:

Der Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K_0 berechnet sich nach einer von v.WARTENBERG (Lit.14) angegebenen Beziehung:

$$\log K_c = \frac{-29500}{T} + 1,75 \log T - 1,215 \cdot 10^{-3} T + 1,35 \cdot 10^{-7} T^2 + 3,29 \quad (8)$$

Die mit dieser Gleichung berechneten Gleichgewichtskonstanten K_c stimmen gut mit den von H.ZEISE (Lit.15) angegebenen Werten überein.-

Rechnet man mit Konzentrationen der Reaktionskomponenten (Mole/Ltr.), so gilt die Gleichgewichtskonstante K_c . Rechnet man aber, wie bei unseren Versuchen, mit Partialdrucken beim Gesamtdruck P (in Atm.), so gilt K_p . Umgerechnet werden diese Gleichgewichtskonstanten nach folgender Beziehung:

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\sum n} \quad (9)$$

wobei $\sum n$ die Summe aller in der Reaktionsgleichung vorkommenden Molekülzahlen - die der rechten Seite mit positivem, die der linken mit negativem Vorzeichen - bedeutet. Im Falle des Gleichgewichts (7) ergibt sich also:

$$K_p = K_c \cdot 0,0821 \cdot T \quad (10)$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich ferner:

$$K_p = \frac{(p_{CO})^2 \cdot (p_{O_2})}{(p_{CO_2})^2} \quad (11)$$

Aus (10) und (11) folgt für den Sauerstoffpartialdruck:

$$p_{O_2} = \frac{K_c \cdot 0,0821 \cdot T \cdot (p_{CO_2})^2}{(p_{CO})^2} \quad (12)$$

K_c läßt sich also für eine bestimmte Temperatur aus (8) ermitteln, bestimmte CO_2 - bzw. CO - Drucke können eingestellt werden und der Sauerstoffpartialdruck nach (12) berechnet werden.- Zur rascheren Ermittlung von $\log p_{O_2}$ wurden die Funktionen:
 $\log K_c = f(T)$ bzw.

$\log p_{O_2} = f[K_c(T), T]$ für $p_{CO_2} = p_{CO}$ in Kurven dargestellt.-

3.2) Voruntersuchungen:

Da die Leitfähigkeit im allgemeinen von der Dichte bzw. vom Füllfaktor abhängt, war zu erwarten, daß der Preßdruck bei der Herstellung der Proben das Ergebnis beeinflußt. Ferner war zu befürchten, daß die bei γ - Al_2O_3 -Proben auftretenden Leitfähigkeitswerte kleiner sind als die von hochgesinterten α - Al_2O_3 -Proben bei gleicher Temperatur und daß damit die Probenströme von γ - Al_2O_3 -Tabletten in die gleiche Größenordnung fallen, wie die in der Diplomarbeit (Lit.3) beobachteten Emissionsströme.

Die mit 30 at. gepressten γ - Al_2O_3 -Proben hatten einen Füllfaktor von ca. 27%, während die mit dem gleichen Preßdruck hergestellten und bei 1400 °C gesinterten α - Al_2O_3 -Proben eine Raumerfüllung von ca. 36% zeigten.

Wir bestimmten daher zuerst den Füllfaktor der Tabletten in Abhängigkeit vom Preßdruck. Es ergab sich ein angenähert linearer Verlauf (Abb.23, Seite 46).

Die mit 80 at. gepressten γ - Al_2O_3 -Tabletten hatten den gleichen Füllfaktor, wie die mit 30 at. gepressten und bei 1400°C gesinterten α - Al_2O_3 -Proben.-

Dann wurde die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Raumerfüllung der Pastillen bestimmt. Es zeigte sich, daß eine Erhöhung des Füllfaktors von 27 auf 39% nur eine Leitfähigkeits-erhöhung von ca. 25% bewirkt.- Zu qualitativ den gleichen Ergebnissen kamen E.KAUER und O.E.KLINGER (Lit.12) bei der Untersuchung der Abhängigkeit von Raumerfüllung und elektrischer Leitfähigkeit an ZrO_2 -Preßkörpern. Allerdings wurde hier, ebenso wie bei uns, die Raumerfüllung nur in einem relativ kleinen Intervall durch den Preßdruck variiert.

Ferner hat sich gezeigt, daß die mit 80 at. gepressten γ -Aluminiumoxydproben bei einer bestimmten Temperatur nur um einen Faktor 4 kleinere Leitfähigkeitswerte hatten, als die mit 30 at. gepressten und bei 1400 °C gesinterten Proben bei der gleichen Temperatur.

Weiterhin konnte durch mehrere Messungen die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes an unseren Prüfkörpern bestätigt werden.-

Leerstrommessungen an der zur Bestimmung der Leitfähigkeit von Al_2O_3 - Tabletten an Luft bestimmten Apparatur zeigten nun, daß die Emissionsströme zwischen den Platinelektroden um ca. 1,7 Zehnerpotenzen kleiner waren, als die Probenströme unserer hochohmigsten Pastillen. Befand sich eine Tablette zwischen den Platinblechen, so ist anzunehmen, daß diese Ströme noch wesentlich kleiner wurden und zu keiner Verfälschung der Ergebnisse führen konnten.

Leerstrommessungen mit der Leitfähigkeitszelle aus Quarz führten prinzipiell zu den gleichen Erscheinungen, wie sie in der Diplomarbeit (Lit.3) beobachtet werden konnten. Beim Evakuieren stieg der Leerstrom um ca. eine Zehnerpotenz an. Diese Leerströme sind vor allem Emissionsströme zwischen den Platinblechen und weniger durch eine schlechte Isolation zwischen den stromzuführenden Kontakten bedingte Blindströme. Diese Emissionsströme waren aber selbst im evakuierten Zustand des Quarzrohres noch mindestens um ca. 1,4 Zehnerpotenzen kleiner als die Probenströme der mit dieser Zelle gemessenen hochohmigsten Tabletten.

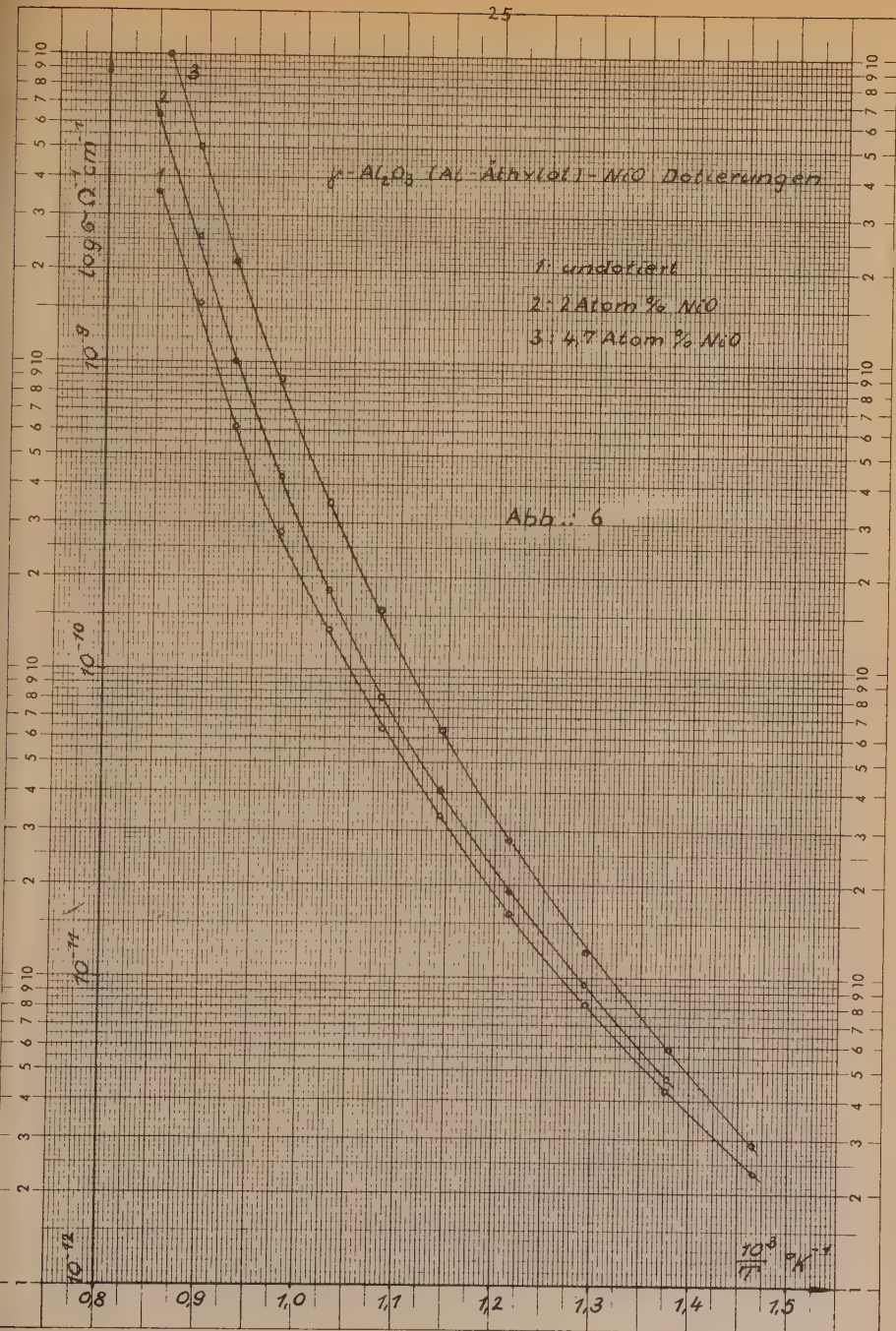
3.3) Untersuchungen zur Ermittlung des Leitungscharakters:

3.31) Leitfähigkeitsmessungen an dotierten, aus verschiedenen Ausgangssubstanzen hergestellten Al_2O_3 - Proben:

3.311) Aluminiumäthylat:

Da es nicht gelungen war, bei Sintertemperaturen von ca. 800°C NiO in das aus Bayerit hergestellte γ - Al_2O_3 einzubauen, sollte untersucht werden, ob ein Einbau möglich ist, wenn die NiO -bzw. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - Dotierung bei der Bildung des Aluminiumhydroxyds, also bei der Hydrolyse des Aluminiumäthylats bereits vorliegt.

Die auf diese Weise dotierten γ - Al_2O_3 - Proben zeigten nun einen schwachen, aber deutlichen Dotierungseinfluß hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit. Trägt man den Logarithmus der gemessenen Leitfähigkeit gegen $10^3/T$ auf, so sieht man, daß der Kurvenverlauf stark gekrümmt, d.h. die Aktivierungsenergie stark temperaturabhängig ist. (s. Abb.6, Seite 25).



Die Größe der Aktivierungsenergie kann daher nur qualitativ beschrieben werden, da sich eine quantitative Angabe der Aktivierungsenergie nur auf kleine Temperaturintervalle beziehen ließe.

Bei Temperaturen $< 800^{\circ}\text{C}$ verliefen die Kurvenzüge der dotierten Proben steiler als der Kurvenverlauf der undotierten Proben. Bei den dotierten Prüfkörpern ergaben sich also größere Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit als bei den undotierten. Im Temperaturintervall von $800 - 900^{\circ}\text{C}$ ergab sich bei allen Proben eine Aktivierungsenergie von ca. $2,0\text{ eV}$.

Die Aluminiumäthylat - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Dotierungen führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen (s. Abb.7, Seite 27). Der Dotierungseinfluß hinsichtlich der Leitfähigkeit war hier allerdings wesentlich größer.

Die undotierten, die mit $0,95$ und $2\text{ Atom\% CuO}$ dotierten Proben zeigten wieder einen gekrümmten Kurvenverlauf. Bei den mit $3,6\text{ Atom\%}$ dotierten Pastillen ergab sich ober - und unterhalb von 750°C ein geradliniger Verlauf.

Bei Temperaturen $> 750^{\circ}\text{C}$ wurde bei allen Prüfkörpern wieder eine Aktivierungsenergie von ca. $2,0\text{ eV}$ ermittelt. Bei Temperaturen $< 750^{\circ}\text{C}$ verlief die Kurve der mit $0,95\text{ Atom\%}$ dotierten Proben steiler als der entsprechende Verlauf der undotierten Pastillen, aber weniger steil als der Kurvenverlauf der mit $2\text{ Atom\%}$ dotierten Prüfkörper. Größere Steilheit bedeutet dabei größere Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit. Die Aktivierungsenergie der mit $3,65\text{ Atom\% CuO}$ dotierten Proben bei Temperaturen $< 750^{\circ}\text{C}$ wurde aus dem geradlinigen Verlauf zu $1,3\text{ eV}$ bestimmt und war damit größer als die auf ein kleines Temperaturintervall bezogene Aktivierungsenergie der mit 2 bzw. $0,95\text{ Atom\%}$ dotierten Prüfkörper.

Es wurde ferner sowohl bei den mit NiO als auch den mit CuO dotierten $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben untersucht, ob ein $15 -$ stündiges Tempern bei 820°C eine Leitfähigkeitzunahme durch weiteren Einbau der Dotierung bewirkt. Es zeigte sich aber, daß die Leitfähigkeit durch diesen Tempervorgang nicht mehr verändert wurde.

3.312) Böhmit - Diasporgemisch:

In der Diplomarbeit (Lit.3) konnte kein eindeutiger Vergleich zwischen den dotierten und undotierten $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben

hinsichtlich der Leitfähigkeit durchgeführt werden, da die zugesetzten Dotierungssubstanzen bei 1400 °C stark als Flußmittel wirkten und eine hohe Raumerfüllung in den Proben erzeugten.

Es wurde daher versucht, die Dotierung bereits bei Temperaturen von ca. 800 °C in α - Al_2O_3 einzubauen, da bei diesen Temperaturen noch keine Flußmittelwirkung der Dotierung zu beobachten ist.

Für diese Untersuchungen wurde ein Böhmit - Diaspor - Gemisch verwendet, das nach einem zweistündigen Glühen bei 800 °C bereits vollständig als α - Al_2O_3 vorliegt (Lit.3). Dieses Böhmit-Diaspor Gemisch (AV V) wurde uns freundlicherweise von der Fa. Degussa zur Verfügung gestellt. Dieses Aluminium - metahydroxydgemisch war aus Reinstaluminium (99,99% Al) bei 285 °C, bei einem Druck von 85 at. und 7 Std. lang im Autoklaven hergestellt. Das Gemisch bestand auf Grund von Röntgenaufnahmen aus Böhmit und Diaspor in einem ungefähren Mengenverhältnis von 5 : 1.

Das aus dem Böhmit - Diaspor - Gemisch hergestellte α - Al_2O_3 wurde nun mit verschiedenen Prozentsätzen von GeO_2 und Cu_2O dotiert, gepresst und dann 15 Std. bei 820 °C getempert. Der Dotierungseinfluß bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ist aus den Abb. 8 bzw. 9, Seite 29 bzw. 30 zu ersehen.

Die Leitfähigkeit dieser undotierten α - Al_2O_3 - Tabletten war extrem klein und um ca. eine Zehnerpotenz kleiner als die Leitfähigkeit anderer undotierter Al_2O_3 - Proben bei der gleichen Temperatur.- Trägt man wieder den Logarithmus der Leitfähigkeit gegen $10^3/T$ auf, so ergibt sich ein angenähert geradliniger Kurvenverlauf sowohl bei den mit Cu_2O bzw. GeO_2 dotierten Pastillen als auch bei den undotierten Tabletten. Aus diesem geradlinigen Verlauf der dotierten und undotierten Proben läßt sich eine Aktivierungsenergie von ca. 1,8 eV ermitteln. Ein Dotierungseinfluß hinsichtlich der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit war also in diesem Falle nicht vorhanden.-

Bemerkenswert ist ferner der durch die Cu_2O - Dotierung im α - Al_2O_3 hervorgerufene größere Leitfähigkeitsanstieg verglichen mit dem durch die CuO - Dotierung im γ - Al_2O_3 bedingten Anstieg (vgl. Abb. 7). Dies ist wahrscheinlich durch das Vorliegen von zweifach negativ geladenen Substitutionsstörstellen infolge von eingebauten Cu^+ - Kationen zu erklären.

Abb.: 8

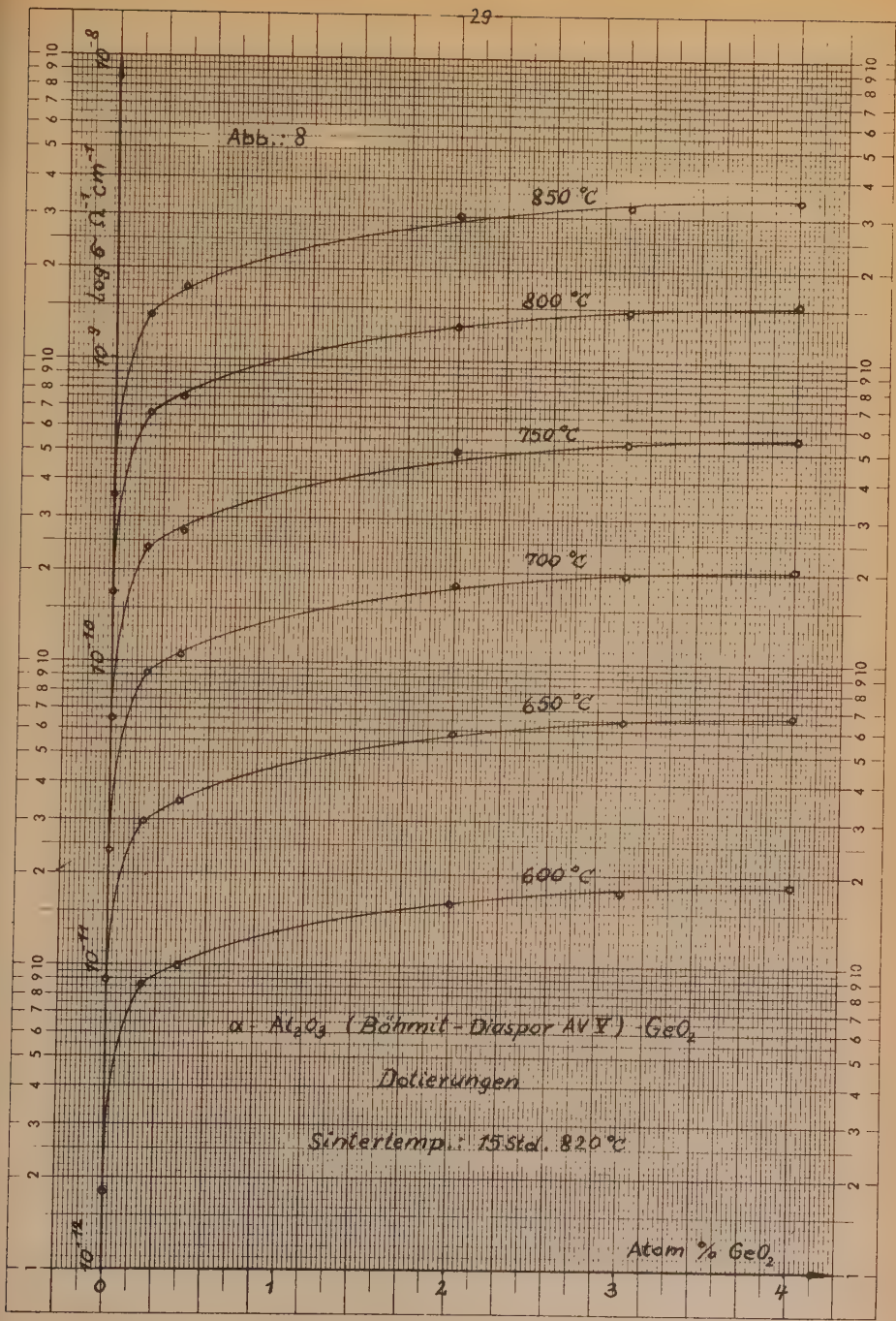
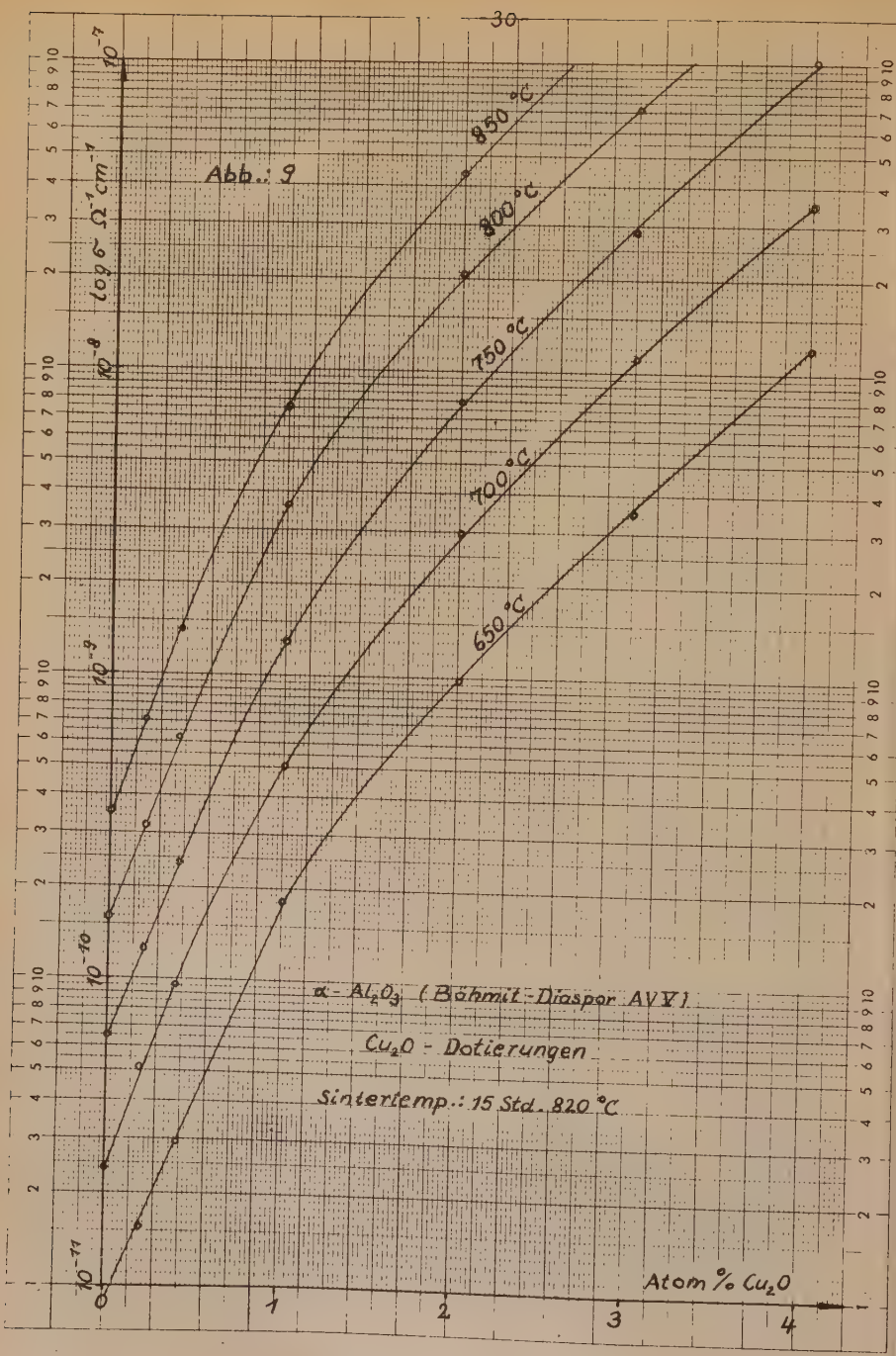


Abb.: 9



Diese Störstellen rufen natürlich gegenüber den einfach negativ geladenen Substitutionsstörstellen infolge von eingebauten Cu^{2+} -Kationen eine größere Änderung der Elektronendichte hervor.-

Die Tatsache, daß sowohl der Einbau von höher - bzw. niederwertigen Kationen ins Al_2O_3 , also in Form von $\text{Ge}^{\bullet}(\text{Al})$ oder $\text{Cu}^{\bullet}(\text{Al})$, eine deutliche Leitfähigkeitszunahme bewirkt, läßt sich nur mit der Annahme erklären, daß Aluminiumoxyd eigenhalbleitend ist.

In diesem Falle ergeben sich folgende Elektroneutralitätsgleichungen:

$$x_{\ominus} = x_{\oplus} + x_{\text{Ge}^{\bullet}(\text{Al})} \quad (13)$$

$$\text{bzw. } x_{\oplus} = x_{\ominus} + x_{\text{Cu}^{\bullet}(\text{Al})} \quad (14)$$

$x_{\ominus}$ bzw. $x_{\oplus}$ = Konzentration an quasifreien Elektronen bzw. an Defektelektronen.

$\text{Me}^{\bullet}(\)$ bzw. $\text{Me}^{\bullet'}(\)$ bedeuten einfach positiv bzw. negativ geladene Substitutionsstörstellen anstelle eines Gitterions.

Gemäß (13) bzw. (14) wird die Konzentration der quasifreien Elektronen bzw. Defektelektronen erhöht.

3.313) Aluminiumhydroxydgel (Slurry):

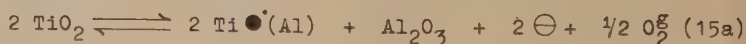
Nach diesen Messungen an dotierten $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - Proben sollte nun untersucht werden, ob sich bei dotierten $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben prinzipiell die gleichen Ergebnisse einstellen, d.h. ob die zugesetzte Dotierung in Form von höher - bzw. niederwertigen Kationen wieder eine Erhöhung der Leitfähigkeit hervorruft. Als Ausgangssubstanz für das verwendete $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ wurde ein Bayerit-Gel (Slurry RD 6231) der Fa. P.Spence (Widnes, Lancashire) verwendet. Dieses Gel wurde auf elektrolytischem Wege in einer HCOONH_4 - Lösung hergestellt und hatte eine Verunreinigung von 0,003 Gewichtsprozent Fe. Si, Zn, Ca und Mg konnten spektrographisch nicht mehr nachgewiesen werden.-

Dieser sehr reine Slurry wurde nun bei 800°C thermisch zum $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ abgebaut. Das entstandene Oxyd wurde dann mit verschiedenen Prozentsätzen TiO_2 bzw. Li_2O dotiert, gepresst und wieder 15 Std. lang bei 820°C getempert.

Der schwache, aber deutliche Einfluß der TiO_2 - Dotierung auf die Leitfähigkeit des γ - Al_2O_3 ist aus der Abb.10, Seite 33 zu ersehen. Die dargestellten Kurven zeigen wieder einen steilen Verlauf bei Temperaturen $> 650^\circ\text{C}$ und einen weniger steilen Verlauf bei Temperaturen $< 650^\circ\text{C}$. Ein Einfluß der Dotierung hinsichtlich der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit konnte hier nicht festgestellt werden. Aus dem oberen steilen Kurvenast läßt sich sowohl bei den undotierten wie dotierten Proben eine Aktivierungsenergie von ca. 1,8 eV, aus dem unteren Kurvenverlauf eine Aktivierungsenergie von ca. 0,8 eV ermitteln.-

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit des γ - Al_2O_3 von der Li_2O -Dotierung ist in Abb.11, Seite 34 dargestellt.- Trägt man diese Leitfähigkeiten wieder logarithmisch gegen $10^3/T$ auf, so lassen sich über die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit wieder Aussagen machen. Die so ermittelten Kurven zeigen im Bereich hoher Temperaturen ($T > 650^\circ\text{C}$) wieder einen steilen, im Bereich tiefer Temperaturen ($T < 650^\circ\text{C}$) einen weniger steilen Verlauf. Aus dem steilen Kurvenast der dotierten und undotierten Proben läßt sich wieder eine Aktivierungsenergie ΔE von ca. 1,8 eV ermitteln. Die mit 0,2 Atom% dotierten Proben ergeben in ihrem unteren, weniger steilen Kurvenverlauf ein ΔE von ca. 0,85 eV, die mit 0,8 Atom% dotierten Prüfkörper ein ΔE von ca. 1,1 eV und die mit 2 bzw. 4 Atom% dotierten Tabletten ein ΔE von ca. 1,0 eV.-

Da sich auch in diesem Falle durch Zusätze von höher - bzw. niederwertigen Kationen ein Leitfähigkeitsanstieg ergab, war ein weiteres Kriterium für die Annahme einer Eigenhalbleitung im Aluminiumoxyd gegeben. Beim Einbau von TiO_2 bzw. Li_2O ergeben sich folgende symbolische Einbau - bzw. Elektroneutralitätsgleichungen:



$$x_{\ominus} = x_{\oplus} + x_{\text{Ti}^{\bullet}(\text{Al})} \quad (15b)$$



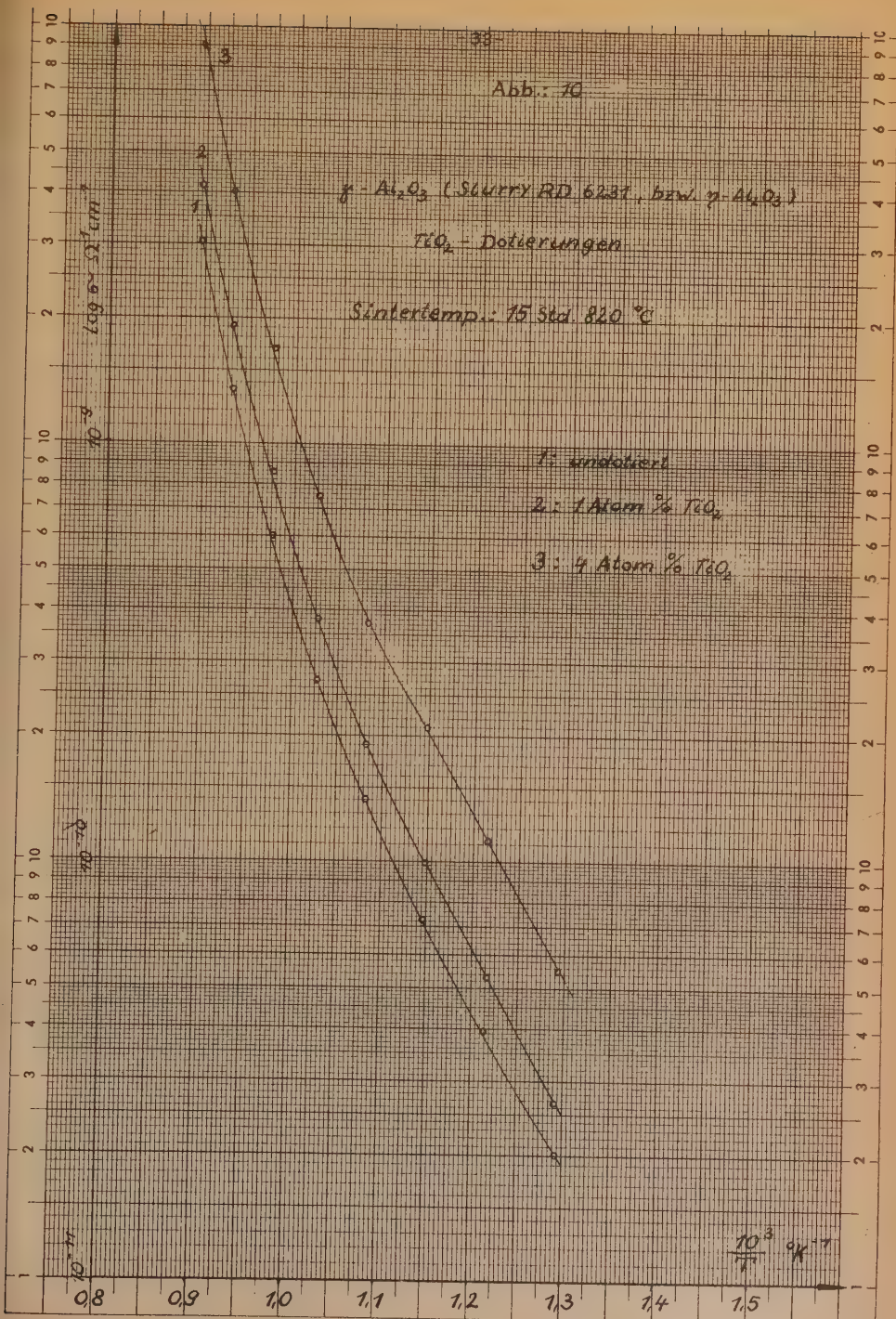
$$x_{\oplus} = x_{\ominus} + x_{\text{Li}^{\bullet\bullet}(\text{Al})} \quad (16b)$$

Abb.: 10

 γ - Al_2O_3 (SLURRY RD 6231, bzw. γ - Al_2O_3) TiO_2 -Dotierungen

Sintertemp.: 15 Std. 820 °C

1: undotiert

2: 1 Atom % TiO_2 3: 4 Atom % TiO_2 

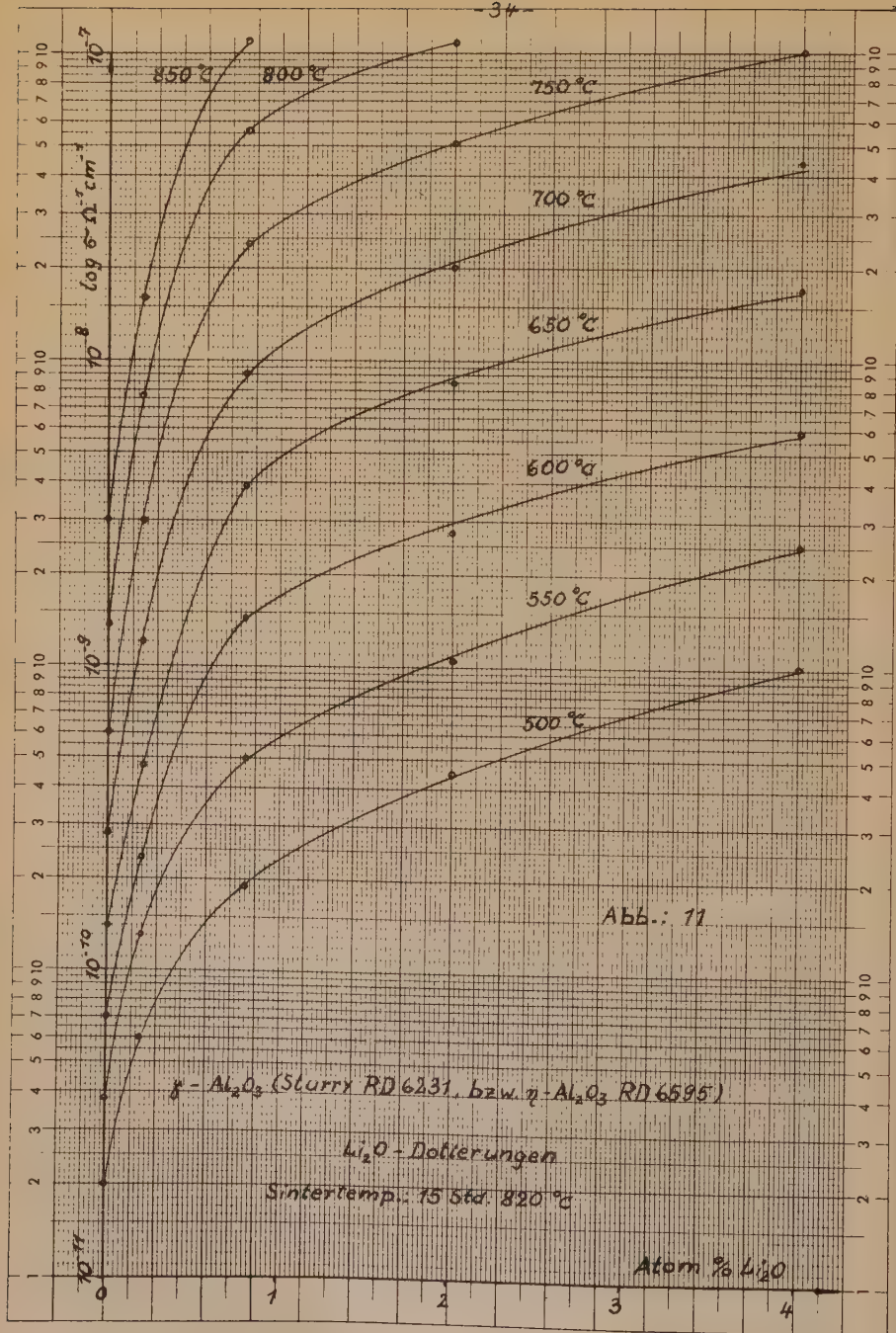


Abb.: 11

γ - Al_2O_3 (Slurry RD 6231, bzw. η - Al_2O_3 RD 6595)

Li_2O -Dotterungen

Sintertemp.: 15 Std. 820 °C

Atom % Li_2O

Nach (15) wird die Eigenhalbleitung zugunsten einer Elektronen-überschußleitung aufgegeben und nach (16) wird das eigenhalbleitende Aluminiumoxyd defektleitend.

3.314) η - Aluminiumoxyd:

Die in Kap. 3.313) gebrachten Ergebnisse hinsichtlich der Leitfähigkeit dotierter γ - Al_2O_3 - Proben sollten nun mit einer anderen Ausgangssubstanz nachgeprüft werden. Als Ausgangssubstanz wurde dabei ein von der Fa. P.Spence hergestelltes η - Al_2O_3 (RD 6595) verwendet. Dieses η - Al_2O_3 , ein aus dem Bayerit gewonnenes γ - Al_2O_3 , wurde wieder zuerst ca. 1 Std. bei 800 °C getempert, mit verschiedenen Prozentsätzen TiO_2 und Li_2O dotiert, gepresst und 15 Std. bei 820 °C gesintert.

Die von der Fa. Spence ausgeführte spektrographische Analyse an diesem η - Al_2O_3 ergab etwa folgende Gewichtsprozente an Verunreinigung:

Fe	Si	Cu	Mg	Ca	Ni	Pb	Zn
0,004	0,002	<0,002	<0,002	ca.0,01	<0,004	<0,003	<0,003

Leitfähigkeitsmessungen ergaben nun an den dotierten und undotierten Proben fast quantitativ die gleichen Ergebnisse wie sie in 3.313) dargestellt sind.-

3.315) Handelsübliches Aluminiumoxyd:

Um die in den vorangegangenen Kapiteln gebrachten Ergebnisse auch an dem besser zugänglichen handelsüblichen Aluminiumoxyd qualitativ zu prüfen, wurde ein p.A. Al_2O_3 von Riedel de Haën verwendet, mit verschiedenen Prozentsätzen TiO_2 bzw. MgO dotiert, gepresst und wieder 15 Std. lang bei 820 °C getempert.

Leitfähigkeitsmessungen zeigten nun, daß innerhalb der Fehlergrenzen kein Dotierungseinfluß vorhanden war. Trägt man logarithmisch die Leitfähigkeit dieser Proben gegen $10^3/T$ auf, so zeigt die erhaltene Kurve einen Knickpunkt bei ca. 630 °C. Für $T > 630$ °C ergab sich ein ΔE von 1,28 eV, für $T < 630$ °C ein ΔE von 0,7 eV.- An diesem Aluminiumoxyd wurden auch Polarisierungseffekte beobachtet.-

3.32) Rückdotierungen ("Vergiftungen"):

Nachdem der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Gehalt an nieder- und höherwertigen Kationen ein Kriterium für die Annahme einer Eigenhalbleitung ergab, sollten weitere Untersuchungsmethoden zur Klärung des Halbleitermechanismus vorgenommen werden.

Es wurde untersucht, ob Zusätze von niederwertigen Kationen in n - leitendes Aluminiumoxyd bzw. Zusätze von höherwertigen Kationen in p - leitendes Aluminiumoxyd eine Leitfähigkeitsabnahme bewirken. Als Ausgangssubstanz wurde ein von der Fa. Spence hergestellter Bayerit (RD 6176) verwendet. Dieser Bayerit hatte folgende Gewichtsprozente an Verunreinigungen:

SO_3 : <0,05

Mg : <0,01

Fe : <0,05

Ca : 0,03

Si : 0,02

Na : <0,01

Das aus diesem Bayerit durch thermischen Abbau entstandene γ -Aluminiumoxyd wurde nun mit verschiedenen Prozentsätzen MgO bzw. TiO_2 dotiert, gepresst und 15 Std. lang bei 820 °C getempert. Anschließend wurde die durch die Dotierung hervorgerufene Leitfähigkeitszunahme bestimmt. Dann wurden die n - bzw. p - leitenden Preßlinge wieder pulverisiert und mit verschiedenen Prozentsätzen von MgO bzw. TiO_2 rückdotiert. Dieses rückdotierte Pulver wurde wieder gepresst und erneut 15 Std. lang bei 820 °C getempert.-

Leitfähigkeitsmessungen haben nun gezeigt, daß diese Rückdotierungen die elektrische Leitfähigkeit nicht mehr beeinflusst haben, d.h. nicht mehr in das Gitter eingebaut wurden. Für diese n - bzw. p - leitenden Proben läßt sich also keine Einbaugleichung mehr angeben, da die Fehlstellendichte zu gering und damit eine weitere Diffusion der Dotierung ins Al_2O_3 nicht mehr möglich ist.-

3.33) Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an undotierten und dotierten α - Al_2O_3 -Proben:

Die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit bei polykristallinen Halbleitern kann vor allem zweierlei Ursachen haben:

- 1) Der Sauerstoff wird in das Gitter ein - bzw. ausgebaut und verändert damit die Elektronenfehlordnung des Halbleiters. Die Gasphase steht dabei, allerdings meist erst bei relativ hohen Temperaturen, mit dem Halbleiterinneren im Gleichgewicht.-
- 2) Der Sauerstoff wird an der äußeren Grenzfläche des Halbleiters anionisch chemisorbiert. Dabei kommt es zur Ausbildung von Verarmungs - bzw. Anreicherungsrandschichten. Als anionische Chemisorption bezeichnet man dabei den Übergang von negativer Ladung vom Halbleiter zum Gas unter Bildung von negativen Oberflächenionen. Anionische Chemisorption erzeugt daher in einem n - Leiter eine Verarmungs -, in einem p - Leiter eine Anreicherungsrandschicht. Diese Randschichten bilden aber die Übergangswiderstände zwischen den einzelnen Kristalliten und beeinflussen damit die Gesamtleitfähigkeit der Probe.-
In diesem Zusammenhang ist ferner bemerkenswert, daß die Ausbildung von schlecht leitenden Oberflächenrandschichten meist nur an n - Leitern beobachtet wird. Die Randschichttheorie der Chemisorption läßt dies erwarten, da der Sauerstoff an n - Leitern eine Verarmungsrandschicht mit hohem Widerstand erzeugt.-

Nachdem die Untersuchungen von J.FOITZICK (Lit.16) über die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit sowohl an dotierten wie undotierten γ - Al_2O_3 - Proben qualitativ immer zum gleichen Ergebnis führten, nämlich zu einer Leitfähigkeitszunahme mit steigendem O_2 -Partialdruck, sollte die Leitfähigkeit an hochgesinterten α - Al_2O_3 - Tabletten mit hoher Raumerfüllung in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck gemessen werden. Hohe Raumerfüllung war durch die große Flußmittelwirkung vor allem der TiO_2 -bzw. Cu_2O - Dotierungen und durch einen hohen Preßdruck zu erreichen.

Als Ausgangssubstanz für die Dotierung wurde wieder das aus dem Bayerit RD 6176 hergestellte γ - Al_2O_3 verwendet (vgl. auch Kap. 3.32). Dotiert wurde mit 1 Atom% TiO_2 , Cu_2O , GeO_2 und 0,8 Atom% Li_2O . Anschließend wurde das dotierte und undotierte Pulver bei verschiedenen Drucken (30,50,80 at) gepresst und dann 4 Std. lang bei 1400°C gesintert. Der Einfluß des Preßdrucks auf die Raumerfüllung hochgesintertter und undotierter α - Al_2O_3 - Pastillen ist aus folgendem zu ersehen:

Die mit 30 at. gepressten Proben hatten eine Raumerfüllung von ca. 34%, die mit 50 at. gepressten Tabletten eine Raumerfüllung von ca. 41% und die mit 80 at. gepressten Pastillen einen Füllfaktor von ca. 46%.

Die mit 80 at. gepressten und mit 1 Atom% TiO_2 dotierten Proben hatten eine Raumerfüllung von ca. 78%. Die Sauerstoffdruckabhängigkeit der Leitfähigkeit dieser Proben bei verschiedenen Temperaturen ist aus Abb.12, Seite 39 zu ersehen. Es ergab sich im wesentlichen eine Leitfähigkeitsabnahme mit steigendem Sauerstoffpartialdruck.-

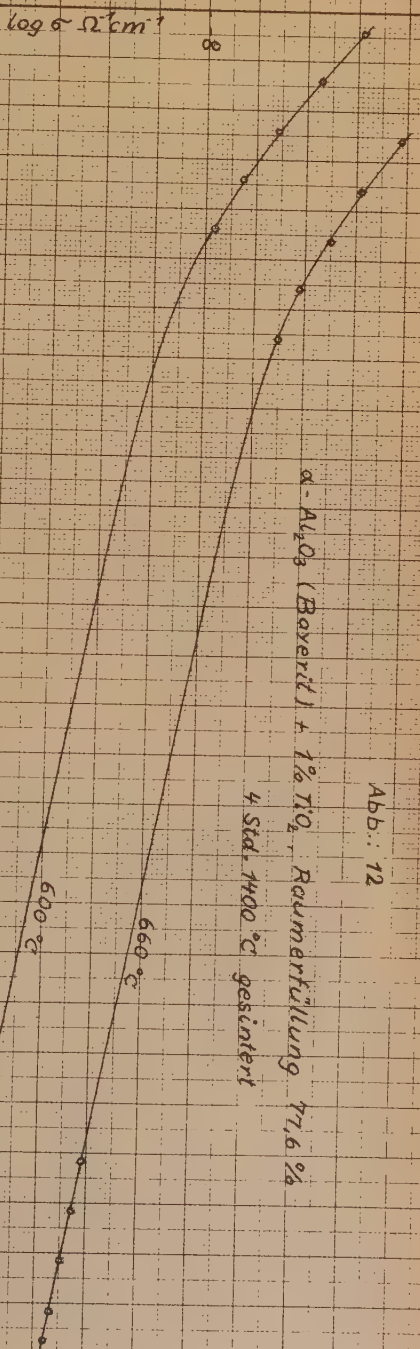
Die mit 80 at. gepressten und mit 1 Atom% Cu_2O dotierten Pastillen zeigten eine Raumerfüllung von ca. 86%. Die Leitfähigkeit dieser Proben bei verschiedenen Sauerstoffdrücken ist in Abb.13, Seite 39 dargestellt. Diese Proben ergaben im Gegensatz zu den mit TiO_2 dotierten Tabletten eine schwache, aber deutliche Leitfähigkeitszunahme mit steigendem Sauerstoffdruck.

Die Ursache für die Änderung der Leitfähigkeit durch die verschiedenen O_2 - Drucke ist höchst wahrscheinlich die Chemisorption des Sauerstoffs am Halbleiter, da die Einstellung der Leitfähigkeit auf einen veränderten Sauerstoffdruck viel zu rasch vor sich ging, als daß sie auf einen Volumeffekt zurückzuführen wäre. Im Falle des n - leitenden α - Al_2O_3 (mit TiO_2 dotiert) kam es dabei zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht, im Falle des p - leitenden α - Al_2O_3 (mit Cu_2O dotiert) zur Ausbildung einer Anreicherungsrandschicht.- Auch BEVAN, SHELTON u. ANDERSON (Lit.17) machen darauf aufmerksam, daß die Einstellung der elektrischen Leitfähigkeit oxydischer Halbleiter auf einen veränderten Sauerstoffdruck häufig viel zu schnell vor sich geht, als daß man eine Leitfähigkeitsänderung im ganzen Kristall annehmen könnte.

Es wurde auch die Leitfähigkeit von handelsüblichem Degussit (Degussit Al 23, "reine Sintertonerde") in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck untersucht (s.Abb.14, Seite 40). Diese Sinterkeramik hat eine Raumerfüllung von ca. 93% und besteht aus über 99,5% Al_2O_3 . Dieses hochgesinterte, dotierte Aluminiumoxyd zeigte einen schwachen Anstieg der Leitfähigkeit mit steigendem Sauerstoffpartialdruck und müßte daher nach unseren Überlegungen p - leitend sein.-

Abb.: 12

α - Al_2O_3 (Boyerit) + 1% TiO_2 , Raumfüllung: 71,6 %
4 Std. 1400 °C gesintert



α - Al_2O_3 (Boyerit), Raumfüllung: 78 %

4 Std. 1400 °C gesintert

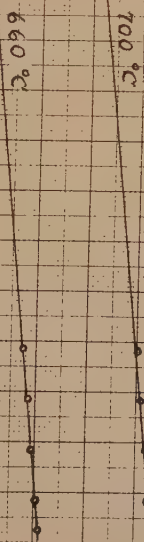
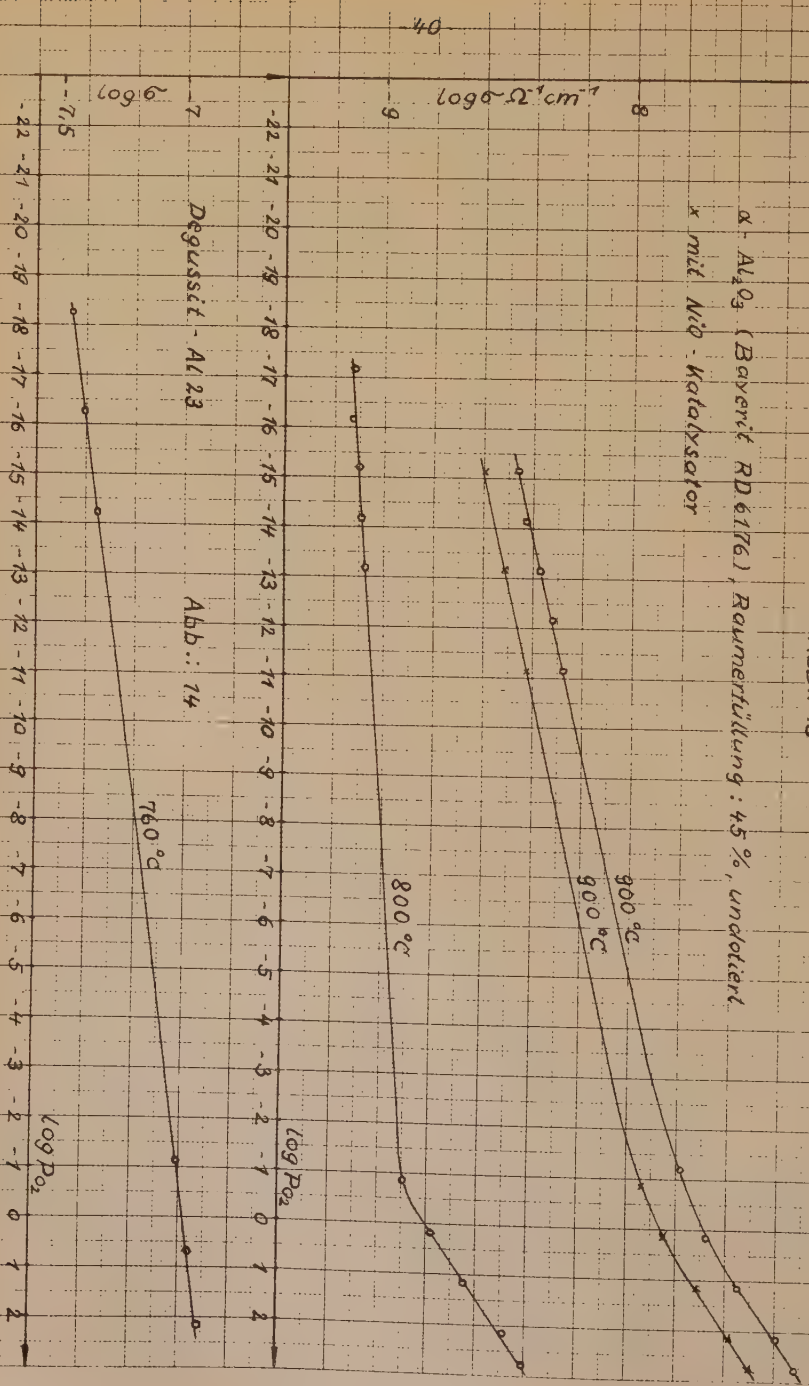


Abb.: 13

$\log P_{\text{O}_2}$

Abb.: 15

α - Al_2O_3 (Bayerit RD 6176), Raumfüllung: 45 %, undotiert
 * mit NiO -Katalysator



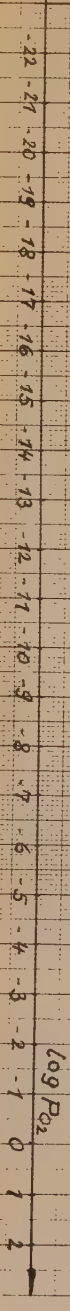
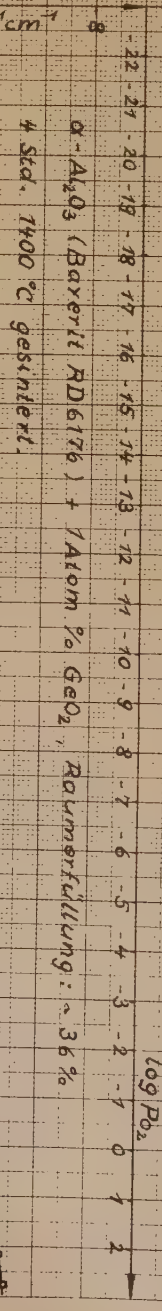
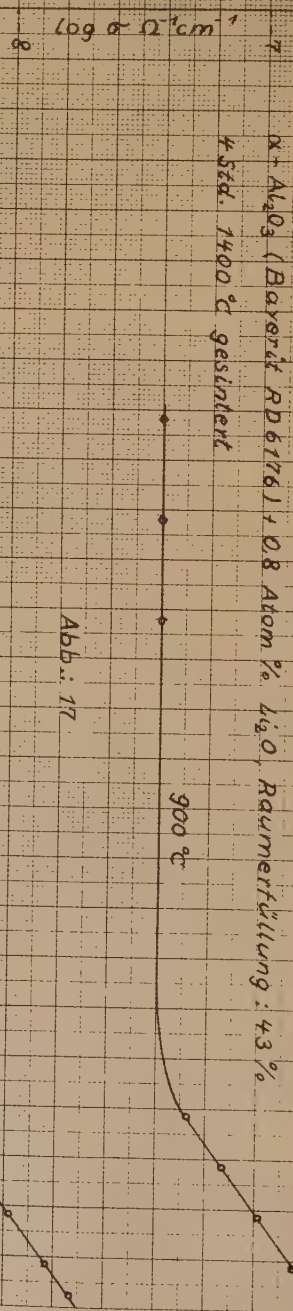
Die dotierten und undotierten α - Al_2O_3 - Proben mit geringer Raumerfüllung zeigten nun qualitativ das gleiche Verhalten, wie es FOITZICK (Lit.16) an γ - Al_2O_3 - Pastillen beobachten konnte, nämlich eine Leitfähigkeitszunahme mit zunehmenden O_2 - Druck.

Die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck der undotierten Proben (Füllfaktor ca.45%), der mit 1 Atom% GeO_2 dotierten Tabletten (Füllfaktor ca.36%) und der mit 0,8 Atom% Li_2O dotierten Prüfkörper (Füllfaktor ca.43%) ist aus der Abb. 15, Seite 40 und den Abb.16 und 17, Seite 42 zu ersehen.

Eine Erklärung für diesen letztgenannten experimentellen Befund ist schwierig. Immerhin wäre vielleicht denkbar, daß der Sauerstoff im ursprünglich eigenhalbleitenden Kristallit eine p - leitende Randschicht durch Akzeptorwirkung erzeugt. Die Leitfähigkeit dieser Randschicht wäre dann natürlich größer als die der eigenhalbleitenden Innenphase. Bei der Desorption des Sauerstoffs durch Abpumpen wird die Randschicht hochohmiger und damit die Übergangswiderstände zwischen den Kristalliten größer. Für die Annahme dieser gut leitenden Randschicht würde auch die Tatsache sprechen, daß undotierte α - Al_2O_3 - Proben mit einer Raumerfüllung von ca. 36% ungefähr die gleiche Leitfähigkeit ergaben als die Tabletten mit einer Raumerfüllung von ca. 85% bei der gleichen Temperatur.- Eine endgültige Erklärung dieser Oberflächenerscheinungen, die auch für katalytische Vorgänge bedeutsam sein dürften, ist aber noch nicht möglich.-

Die Knicke in den Kurvenverläufen (Abb.15,17) ließen zunächst vermuten, daß sich der $\text{CO} - \text{CO}_2$ - Puffer bei diesen relativ niedrigen Temperaturen nicht einstellt. Versuche mit einem NiO -Katalysator führten aber qualitativ zu den gleichen Ergebnissen (vgl. Abb.15). Die Knicke sind vielleicht eher damit zu erklären, daß durch das Abpumpen bereits ein großer Teil des chemisorbierten Sauerstoffs desorbiert wird und daher in diesem Druckbereich die Leitfähigkeitsänderung am größten ist.-

Eine Tatsache scheint jedoch sicher zu sein, daß die Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck an dotierten Tabletten mit hoher Raumerfüllung ein neues Kriterium für die Annahme einer Eigenhalbleitung im Al_2O_3 ergaben.-



3.34) Gleichrichtereffekte an verschiedenen Doppelrandschichten:

Bereits 1938 hat DAWYDOW (Lit.18) die Vermutung geäußert, daß für die Sperrwirkung von Trockengleichrichtern der Kontakt zwischen einem Überschuß - und Defekthalbleiter eine entscheidende Rolle spielt. JOFFÉ (Lit.19) und van GEEL (Lit.20) griffen später diese Ideen wieder auf und führten eine Reihe von experimentellen Untersuchungen über Gleichrichtereffekte an der Grenze von zwei oxydischen Halbleitern mit gleichem und verschiedenem Leitungstyp durch.

Diese Untersuchungen von JOFFÉ haben nun gezeigt, daß die Gleichrichterwirkung am größten bei p,n - Anordnungen mit größeren negativen Kontaktspannungen war. Später ist es vor allem A.I.GUBANOW (Lit.21) gelungen, auf Grund dieser Vorstellungen Kennlinien von Trockengleichrichtern theoretisch zu berechnen. Für den Fall, daß der Überschuß - und Defektleiter das gleiche Grundgitter besitzt (homogener p,n - Übergang) ist die Theorie der Doppelrandschicht von W.SHOCKLEY (Lit.22) ausgearbeitet worden. Diese Doppelrandschichten besitzen stets negative Kontaktspannungen.

Solche Untersuchungen an Doppelrandschichten mit n - bzw. p-dotierten Aluminiumoxydproben schienen uns geeignet, eventuell Aufschlüsse über den Leitungscharakter des Al_2O_3 zu erhalten.-

Die dotierten Pulver wurden mit 30 at. gepresst und die entstandenen Preßlinge mit 80 at. wieder aufeinandergepresst. Die entstandenen n,p-, n,n- und p,p - Doppelrandschichten zeigten dabei scharf abgegrenzte Trennflächen. Die einzelnen Halbleiterscheiben waren dabei 2 - 4 mm dick.

Messungen haben nun gezeigt, daß bei p,n - Anordnungen deutliche Gleichrichtereffekte auftraten, während n,n-bzw. p,p - Anordnungen diese Erscheinung überhaupt nicht oder nur sehr schwach zeigten. Die Abb. 18,19 und 20 zeigen bei verschiedenen Temperaturen typische Kennlinien einer p,n - Anordnung ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ Atom\% Cu}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ Atom\% TiO}_2$). Abb.21, Seite 44 zeigt den Kennlinienverlauf einer p,p- bzw. n,n - Doppelrandschicht.

Die Sperrseite lag stets dann vor, wenn das negative Potential der Gleichspannung an der p-Seite der Doppelrandschicht lag. Nach dem Anlegen einer bestimmten Spannung blieb dabei der Sperrstrom nicht konstant und wurde nach einiger Zeit wesentlich kleiner.

Abb.: 19

p, n
Anordnung

$T = 950^{\circ}\text{C}$

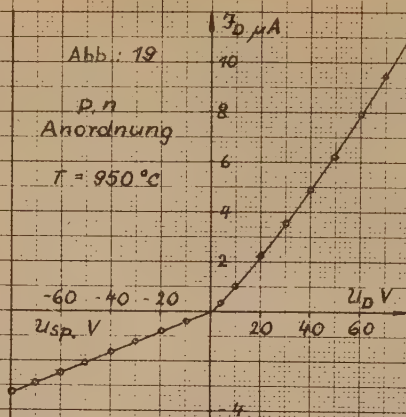


Abb.: 18

p, n
Anordnung

$T = 1000^{\circ}\text{C}$

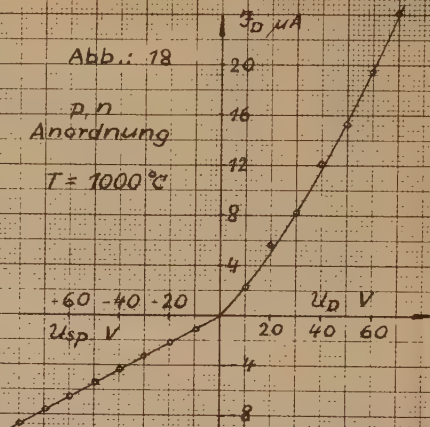


Abb.: 20

p, n
Anordnung

$T = 800^{\circ}\text{C}$

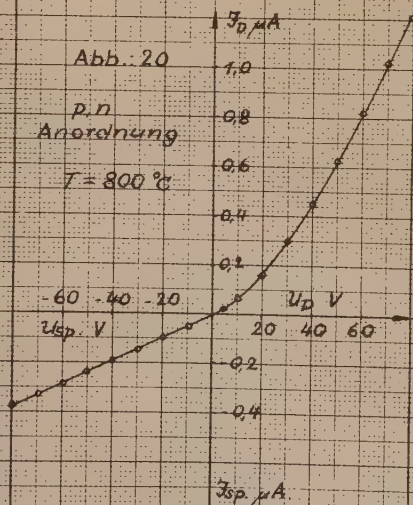
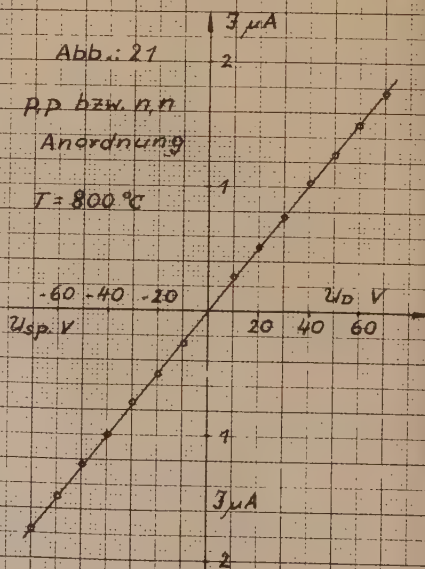


Abb.: 21

p, p bzw. n, n
Anordnung

$T = 800^{\circ}\text{C}$



Der Durchlaßstrom wurde bei einer bestimmten konstant gehaltenen Spannung meist etwas größer, in wenigen Fällen auch etwas kleiner (s. Abb. 22, Seite 46).

Das sind die bei Trockengleichrichtern bekannten "Läufereigenschaften". Diese Erscheinungen sind auch dort auf der Sperrseite besser ausgeprägt als auf der Durchlaßseite. Der zeitliche Anstieg des Stromes wird häufig auch als "positive creep", die zeitliche Abnahme als "negative creep" bezeichnet (vgl. Lit. 23).

Die Erklärung für den Gleichrichtermechanismus dürfte wahrscheinlich die Ausbildung einer Diffusionszone bzw. Raumladungszone zwischen den beiden Halbleitern sein. Je nach der Polung bildet sich dann eine hochohmige (Sperrfall) bzw. niederohmige (Durchlaßfall) Zone aus.

Bei den Stromveränderungen ("creep") handelt es sich wahrscheinlich um Diffusionsvorgänge. Eine theoretische Deutung ist aber noch nicht möglich.-

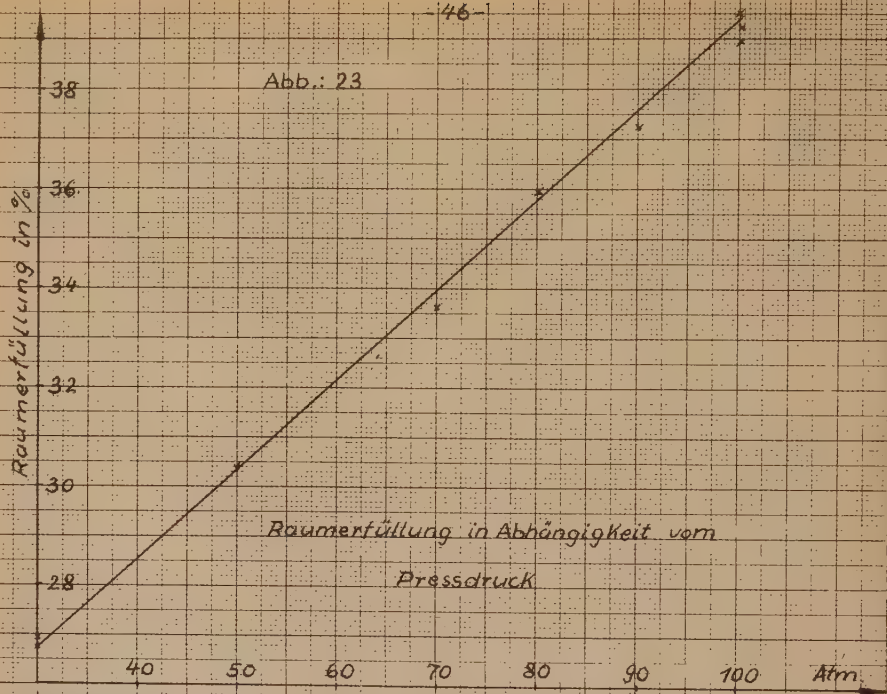
Der Grund, weshalb diese Doppelrandschichten noch bei 1000 °C Sperreffekte zeigen, ist die hohe Aktivierungsenergie ΔE des Aluminiumoxyds. Die Temperatur, bei der der Halbleiter in einer p, n - Anordnung seine Gleichrichtereigenschaften verliert, wird als Grenztemperatur bezeichnet. Silizium ($\Delta E = 1,1$ eV) besitzt eine Grenztemperatur von ca. 250 °C, GaP ($\Delta E = 2,2$ eV) eine solche von ca. 1000 °C.-

Auch diese Untersuchungen haben also wieder ein Kriterium für die Annahme einer Eigenhalbleitung im Al_2O_3 ergeben.-

3.35) EPR - Spektren an weissen und grauen Aluminiumoxyden:

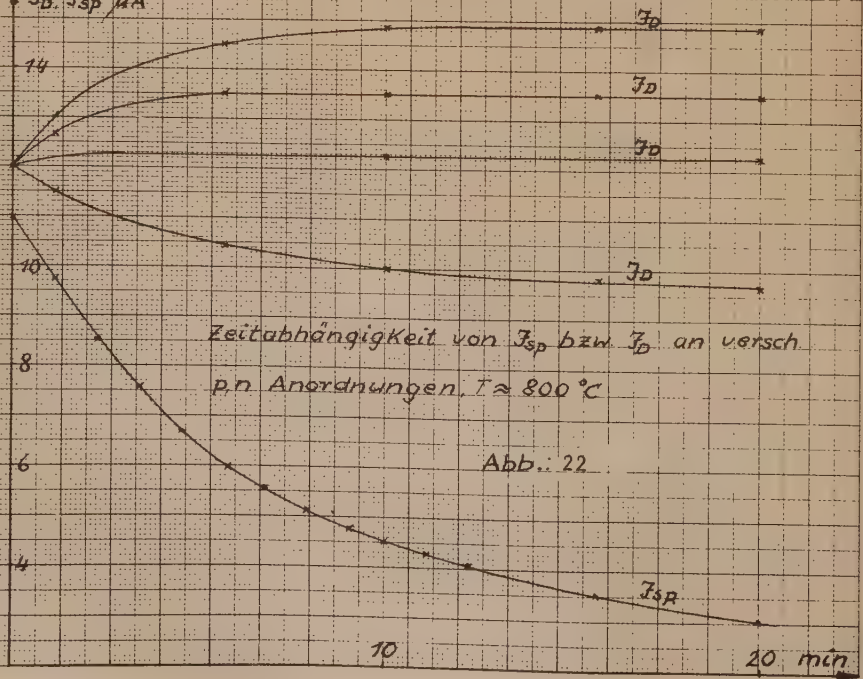
Obwohl all die vorangegangenen Untersuchungen an unseren weissen Al_2O_3 - Proben eindeutig auf eine Eigenhalbleitung hindeuteten, so waren doch zunächst zwei Tatsachen unverständlich: Erstens die von W. HARTMANN (Lit. 1) durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und zweitens die in der Diplomarbeit (Lit. 3) beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen an Al_2O_3 - Pastillen, die mit BeO dotiert waren. Beide Messungen wurden an grau - weissen Proben, die vorher bei ca. 1800 °C an Luft gesintert worden waren, durchgeführt und haben eindeutig eine n - Leitfähigkeit des Aluminiumoxyds ergeben.-

Abb.: 23



Raumerfüllung in Abhängigkeit vom
 Pressdruck

$I_D, I_{sp} \mu A$



Um zu entscheiden, ob in den weissen und grauen Aluminiumoxyden prinzipiell andere Verhältnisse vorliegen, schien uns die Aufnahme von Paramagnetischen Elektronenresonanzspektren geeignet.-

Herrn Dr.VOITLÄNDER und Herrn HANTSCH (im Hause) möchte ich für die Durchführung der Messungen besonders danken.-

Zur Untersuchung wurde uns ein anodisch erzeugter, grauer und weisser Böhmit (E 205 A und E 205 C) von der Fa.Spence zur Verfügung gestellt. Die Spektren ergaben an den grauen Proben sehr deutliche Resonanzen beim g - Faktor 2. Die weissen Proben zeigten aber keinerlei Paramagnetismus. Nach Angaben der Fa.Spence sollte bei 100°C das graue Al_2O_3 weiss werden. Dies konnte von uns aber nicht bestätigt werden. Auch nach dem Glühen waren die Proben grau und zeigten einen deutlichen Paramagnetismus.

Auch das bei 1800°C im Tammanofen gesinterte grau - weisse Al_2O_3 (Lit.3) zeigte deutliche Resonanzen beim g - Faktor 2. Die Intensität des Signals war etwa halb so groß wie die an dem grauen Präparat der Fa.Spence beobachtete Intensität. Hergestellt waren diese Proben aus dem weissen Bayerit RD 6176. Glüht man diesen Bayerit nur bei 800°C , so zeigt das daraus entstandene weisse γ - Al_2O_3 keinerlei Paramagnetismus.

J.REISBERG (Lit.24) verwendete ferner dieses weisse γ - Al_2O_3 als Katalysator für Ortho - Parawasserstoffumwandlungen. Durch die ca. siebenstündige Vorbehandlung in Wasserstoffatmosphäre bei einer Temperatur von ca. 350°C wurde das Oxyd sehr schwach grau. Dieses Oxyd zeigte aber wieder, wenn auch einen sehr schwachen, doch deutlichen Paramagnetismus.-

Besonders interessant in diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen von F.JUILLET, M.PRETTRE und S.TEICHNER (Lit.25). Diesen Verfassern ist es gelungen, aus hydratisiertem Al_2O_3 (hergestellt durch Hydrolyse von Aluminiummethylat) bei 500°C im Hochvakuum graues bzw. schwarzes Aluminiumoxyd herzustellen. Das schwarze Aluminiumoxyd war nicht stöchiometrisch aufgebaut und wurde durch die Formel $\text{Al}_2\text{O}_{2,96}$ dargestellt. Durch einen Tempervorgang bei 500°C unter Luftatmosphäre wurde das schwarze Aluminiumoxyd infolge der Oxydation des Oxyds wieder weiss. Leitfähigkeitsmessungen haben ferner ergeben, daß das schwarze Aluminiumoxyd n - leitend ist.-

Der Grund für die Reduktion des weissen Al_2O_3 könnten hier stark reduzierende organische Substanzen sein, die infolge einer nicht vollständigen Hydrolyse des Aluminiummethylats noch in geringen Mengen vorhanden sind.-

Auf Grund all dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß das graue Präparat E 205 A ein schlecht durchoxydiertes Oxyd bzw. Hydroxyd ist und daß ungepaarte 3s - Elektronen der Al^{2+} - Ionen den Paramagnetismus hervorrufen. Eine Erklärung für den Paramagnetismus wären natürlich auch ungepaarte 3p - Elektronen freier Al-Atome.

Das bei 1800 °C gesinterte grau - weisse Aluminiumoxyd zeichnet sich ebenfalls durch einen Sauerstoffunterschuß bzw. durch ein Vorhandensein von Al^{2+} - Ionen aus. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich nicht die hohe Temperatur, sondern die stark reduzierende Flamme im Tammanofen beim Sintern (Graphiteinsatz: Entst.v.CO-Gasen). Dies ist auch deshalb anzunehmen, da die von G.HAASE und K.HELDT (Lit.2) im Hochvakuum bei 1800 °C gesinterten Proben weiss geblieben sind.

Das von REISBERG verwendete Aluminiumoxyd wurde ebenfalls durch die Wasserstoffvorbehandlung schwach reduziert.-

Durch diesen Metallüberschuß bzw. Metalloidunterschuß wäre natürlich auch die n - Leitfähigkeit dieser grauen Aluminiumoxyde erklärt.- Besonders interessant ist dabei der Zusammenhang zwischen Fehlordnung und Farbe, wie er häufig bei Halbleitern beobachtet wird (Lit.26).-

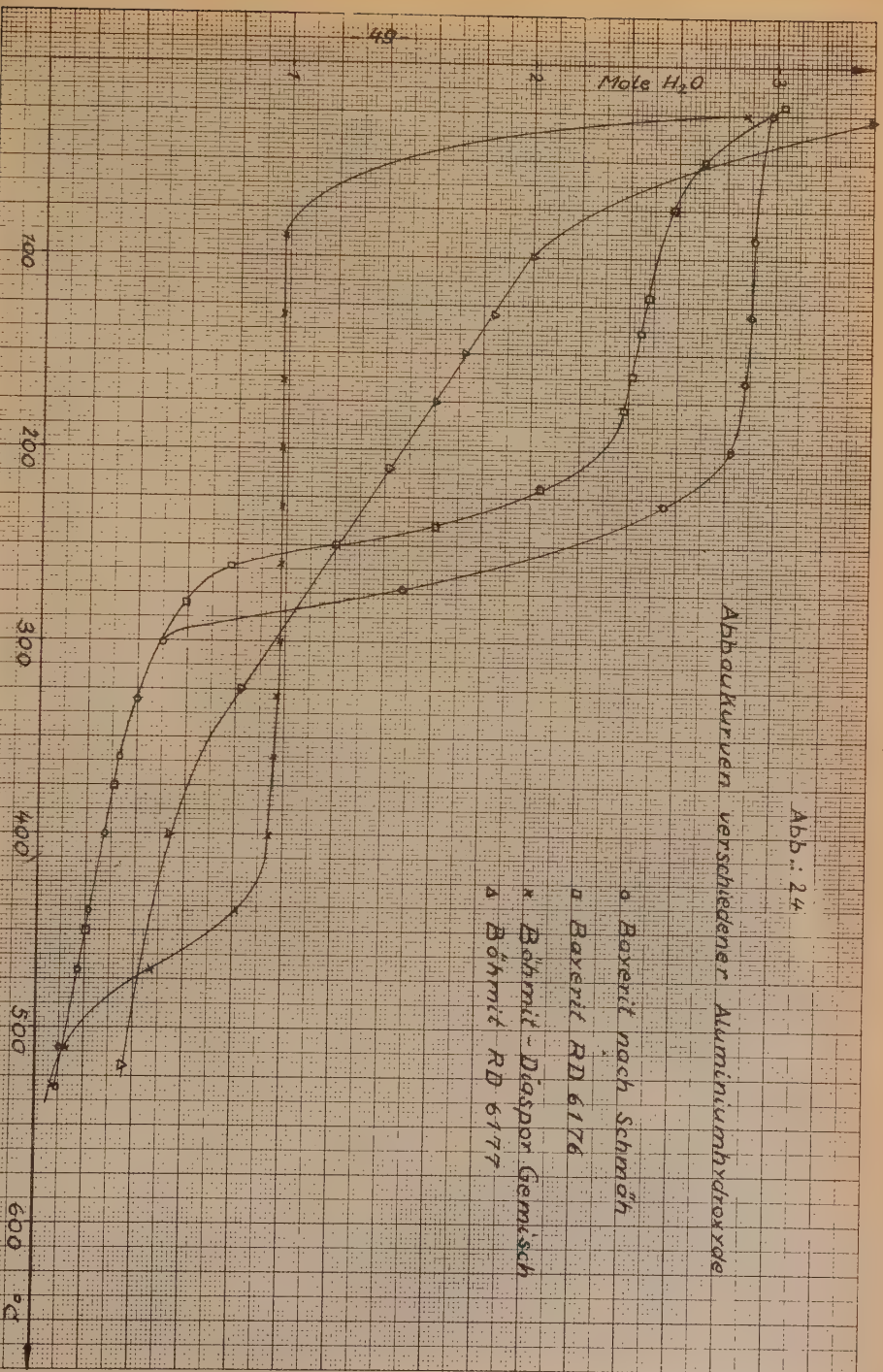
3.4) Leitfähigkeitsmessungen beim thermischen Abbau verschiedener Aluminiumhydroxyde (Phasenfolge):

Zunächst wurden die Abbaukurven von verschiedenen Aluminium-ortho - bzw. metahydroxyden in Form von Preßlingen und Pulvern durch Wägungen bestimmt (s.Abb.24, Seite 49). Es hat sich dabei gezeigt, daß sich die Abbaukurven von gepressten Proben nicht von den Abbaukurven der Pulver unterscheiden.

Thermisch abgebaut wurde dabei der Bayerit RD 6176, ein von der Fa.Spence hergestellter Böhmit (RD 6177) und ein Böhmit - Diaspor - Gemisch (AV V) der Fa.Degussa.

Abb.: 24

Abbaukurven verschiedener Aluminiumhydroxide



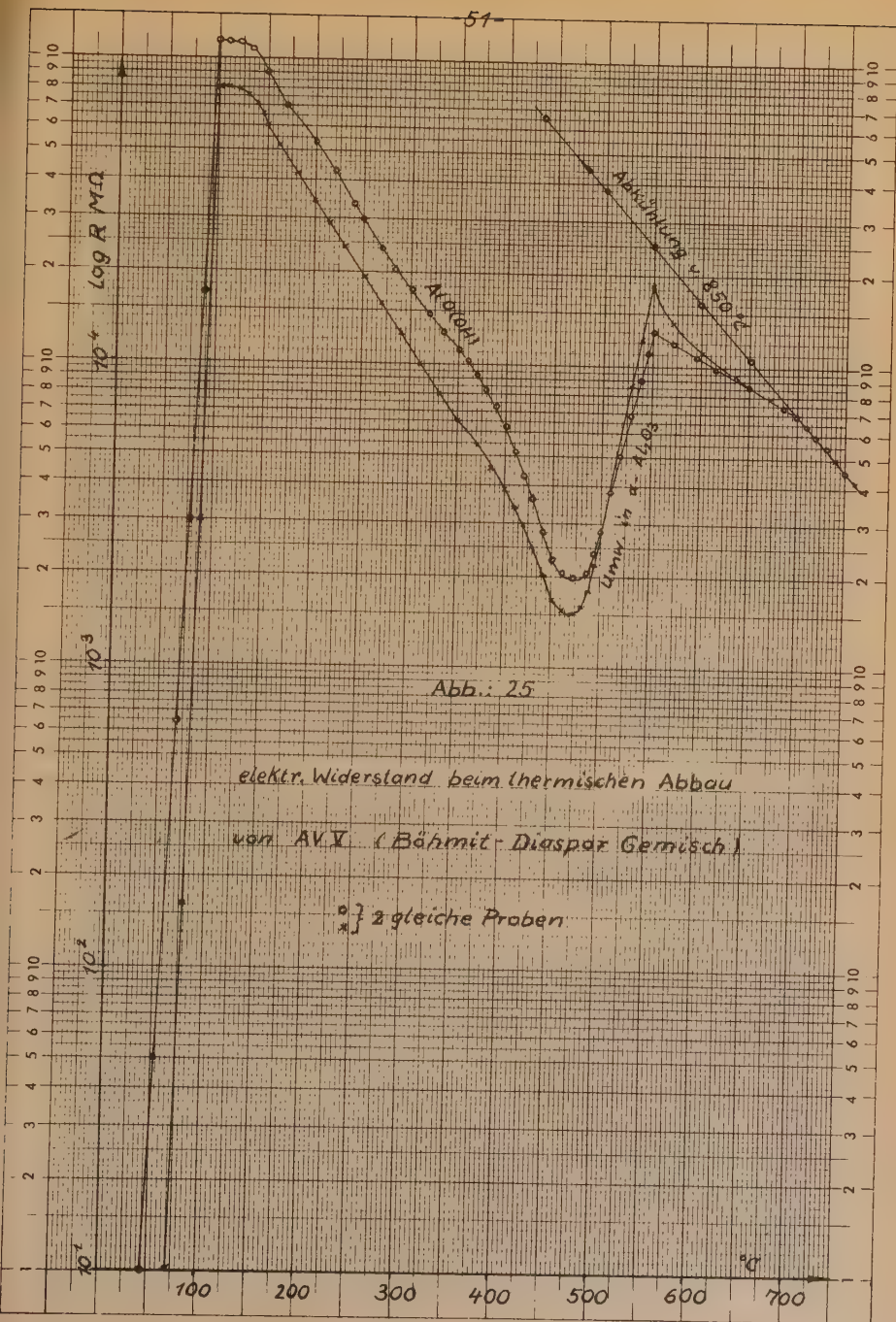
Ferner wurde für den thermischen Abbau ein nach einem Verfahren von H. SCHMÄH (Lit.27) von der Fa. Degussa hergestellter Bayerit verwendet. Dieser Bayerit wurde aus einem mit HgCl_2 angeätzten, sehr reinen Aluminium (99,99 Al) durch Oxydation in Wasser gewonnen. Die eigentliche Bayeritbildung verläuft dabei über verschiedene Aluminiumhydroxydgele.-

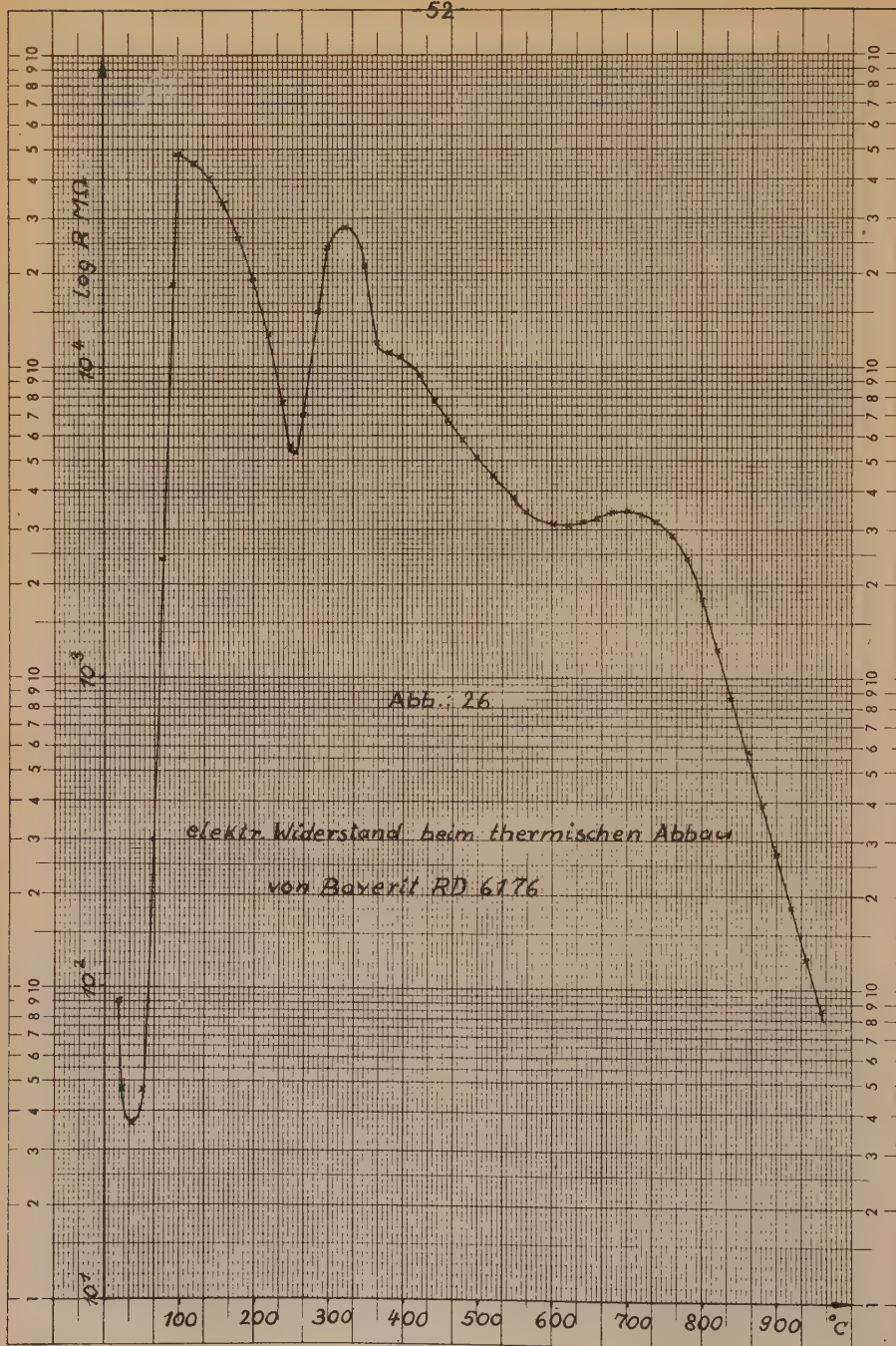
Wie die Abbaukurven zeigen, ist das Böhmit - Diaspor - Gemisch hinsichtlich seiner Struktur ein sehr reines Aluminium - meta-hydroxyd im Gegensatz zum Böhmit RD 6177. Der Diaspor in dem Diaspor - Böhmit - Gemisch wirkt dabei so stark keimbildend, daß sich dieses Gemisch bereits bei ca. 420°C in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ umwandelt (vgl. auch Lit.3). Der Bayerit nach SCHMÄH, sowie der Bayerit RD 6176 zersetzte sich merklich im Temperaturintervall von ca. $220 - 290^\circ\text{C}$.

Nun wurden die verschiedenen Hydroxyde gepresst und dann in die Leitfähigkeitszelle gebracht. Der Ofen wurde anschließend mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $100^\circ\text{C}/\text{Std.}$ betrieben und dabei der elektrische Widerstand dieser Proben an Luft bestimmt. Auf Leitfähigkeiten konnte dabei nicht umgerechnet werden, da sich beim Aufheizen der Formfaktor der Tablette laufend veränderte.-

Abb.25, Seite 51 zeigt nun den elektrischen Widerstand des Böhmit - Diaspor - Gemisches während des thermischen Abbaus in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Temperaturen von ca. $20-40^\circ\text{C}$ wurde zunächst der Widerstand der Probe kleiner (Elektrolyse!) und dann bis ca. 100°C sprunghaft größer. In diesem Temperaturintervall verdampft ein Großteil des adsorbierten Wassers. Der weitere Verlauf bis ca. 400°C wird dann durch die Leitfähigkeit des Metahydroxyds mit einer hauptsächlich Ionenleitfähigkeit (mit Protonenübergang) bestimmt. Bei ca. 450°C setzt die Umwandlung in das wahrscheinlich hauptsächlich elektronenleitende $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein. Nach dem Aufheizen auf 850°C wurde die Probe wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann wieder aufgeheizt und dabei der Widerstand bestimmt. Die so erhaltene Widerstandskurve (siehe Abb.25) konvergiert bei ca. 730°C in die alte Abbaukurve. Wahrscheinlich ist also das aus diesem Gemisch entstandene $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ erst bei ca. 730°C vollständig hexagonal durchkristallisiert.-

Die gleichen Versuche mit dem Bayerit RD 6176 führten qualitativ zu den gleichen Ergebnissen im Temperaturintervall von $20 - 100^\circ\text{C}$ (s. Abb.26, Seite 52).





Im Temperaturbereich von ca. 130 - 260°C ist wahrscheinlich wieder eine überwiegende Hydroxylionenleitfähigkeit vorhanden. Durch Steigerung der Temperatur wird anscheinend dann die Ionenleitfähigkeit zugunsten einer vorwiegenden Elektronenleitung aufgegeben. Der bei 420°C beobachtete Knick könnte die Bildung von γ -Al₂O₃, der bei 700°C vorhandene Höcker könnte nach röntgenographischen Untersuchungen von M.K.DAY und V.HILL (Lit.28) die γ - δ -Umwandlung bedeuten. Der weitere Verlauf bis 1100°C ist fast geradlinig.

Dieselben Versuche wurden nun auch am Böhmit RD 6176 angestellt (s.Abb.27, Seite 54). Im Temperaturbereich von 20 - 100°C stellten sich wieder qualitativ die gleichen Ergebnisse ein wie beim Bayerit bzw. Böhmit - Diaspor - Gemisch. Die sich bis ca. 300°C anschließenden Kurvenminima und Kurvenmaxima sind vielleicht so zu deuten, daß die Hydroxylionen verschieden stark gebunden sind. Früher versuchten bereits W.RAMSAY (Lit.29), M.GUICHARD (Lit.30) u.a. aus Abbaukurven zu ergründen, welche Verbindungen Aluminiumoxyd überhaupt mit dem Wasser bilden kann.- Aus unseren Versuchen könnte man nun annehmen, daß 130 und 200°C zwei Zersetzungstemperaturen für Hydroxylionengruppen mit verschiedener Bindefestigkeit sind. Der bei 420°C beobachtete Kurvenhöcker könnte die Böhmit - γ -Al₂O₃ - Umwandlung, der bei ca. 800°C auftretende Höcker die γ - δ -Al₂O₃ - Umwandlung bedeuten (vgl.Lit.28). Bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 1080°C nimmt die Leitfähigkeit der Probe laufend zu (s.Abb.28, Seite 55). Das könnte die Umwandlung in die hexagonale α - Modifikation sein (Θ - α -Umwandlung, Lit.28). Die Leitfähigkeitszunahme ist vielleicht mit einer erhöhten Ionenleitfähigkeit durch den Platzwechsel der Ionen zu erklären. Debye - Scherrer Aufnahmen haben ferner gezeigt, daß dieser Böhmit, der 15 Std. lang bei 1020 °C geglüht war, noch nicht α - Struktur zeigte, während der 10 Std. lang bei 1150°C geglühte Böhmit bereits deutlich hexagonale Korundstruktur hatte. Bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 1100°C nimmt die Leitfähigkeit der Probe rascher zu als bei 1080°C (s.Abb.29, Seite 55).- Der Grund, weshalb diese Erscheinung beim Abbau des Bayerits nicht gefunden werden konnte, ist vielleicht mit dem röntgenographischen Befund von DAY und HILL (Lit.28) zu erklären.

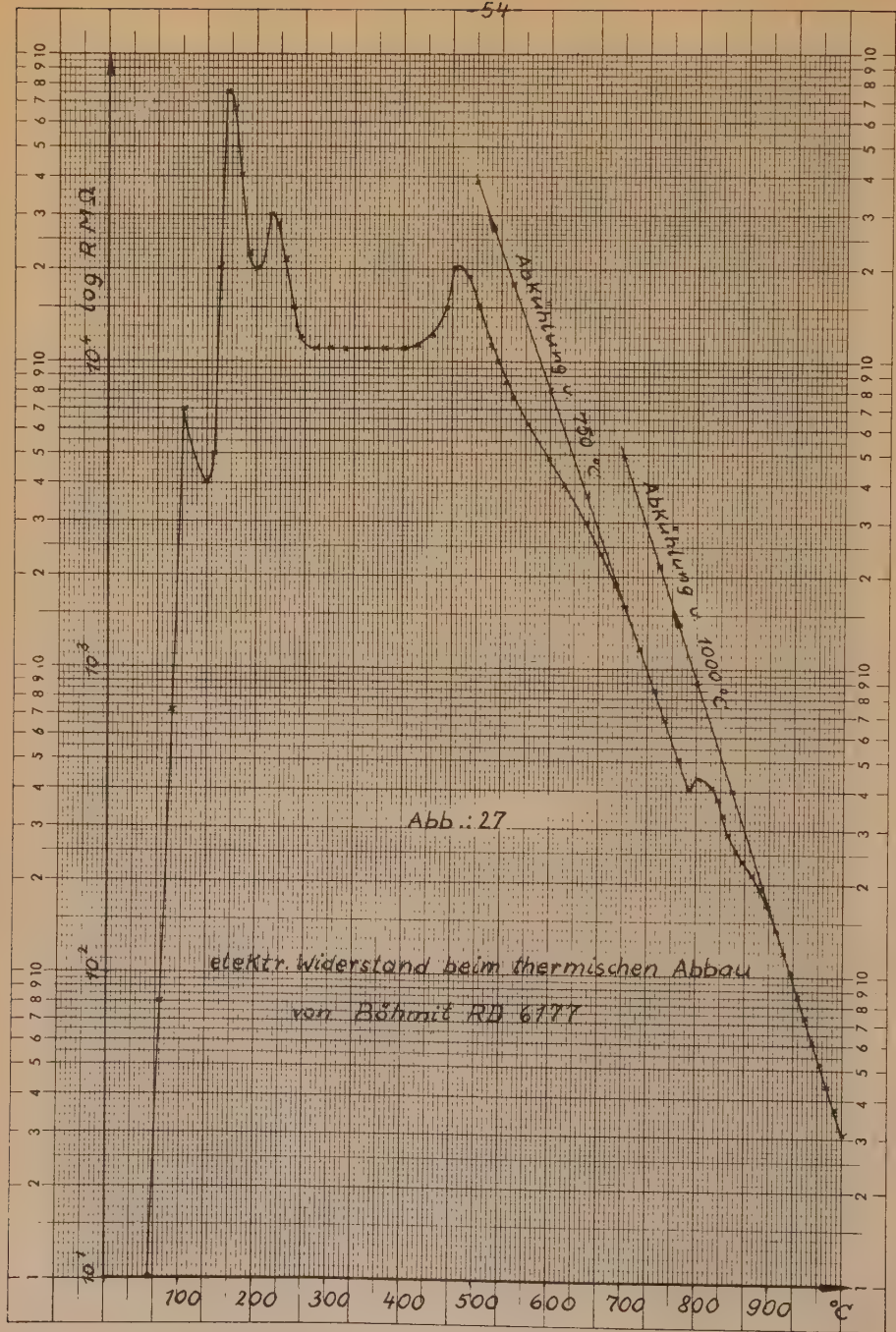
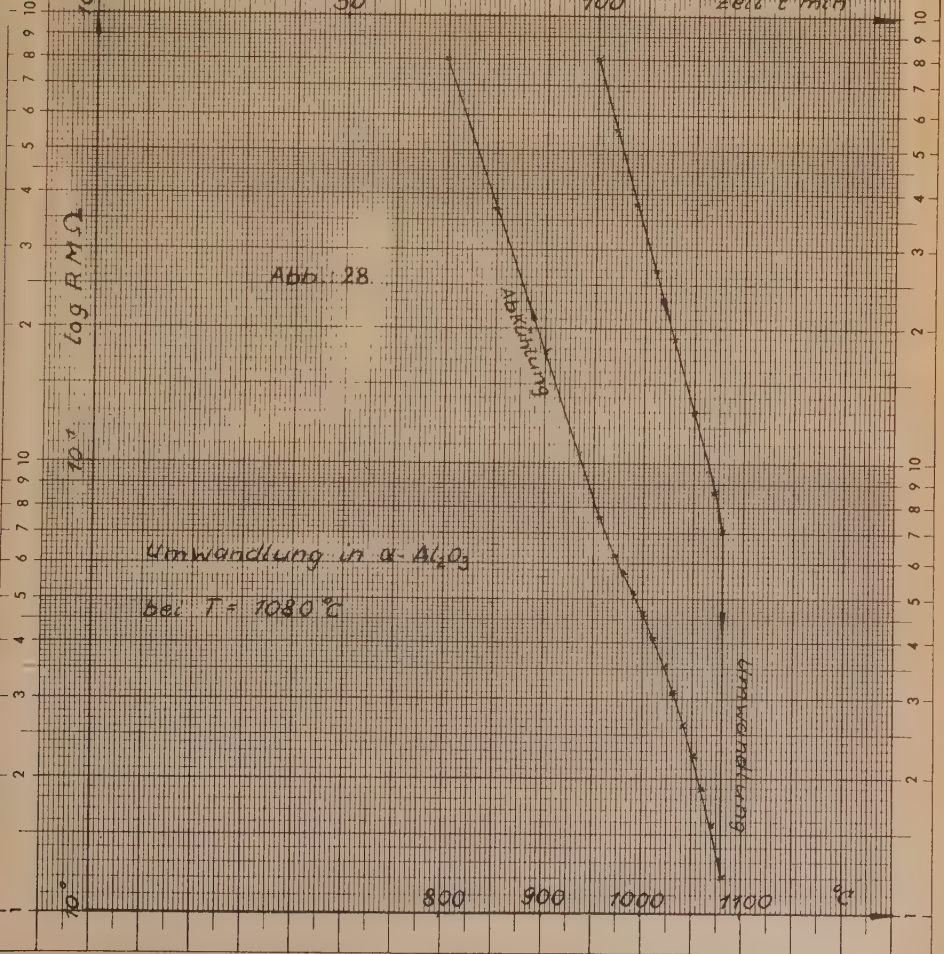
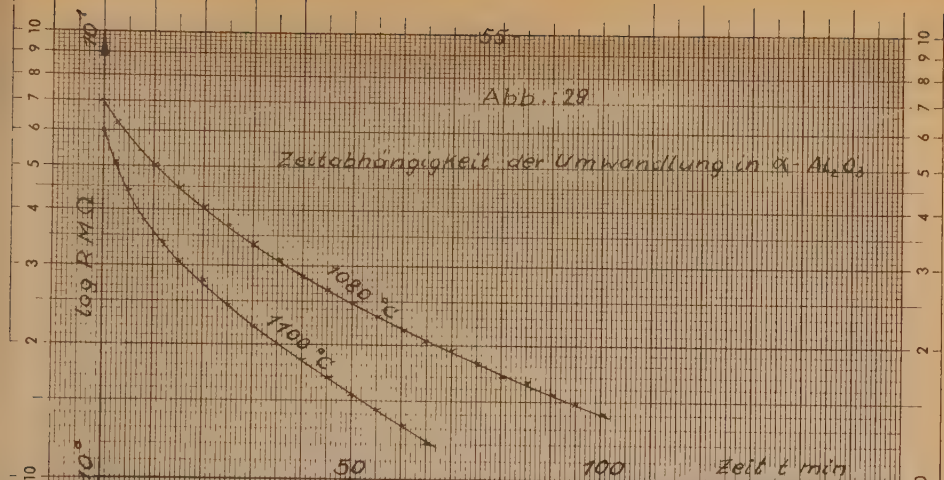


Abb.: 27

elektr. Widerstand beim thermischen Abbau
von Böhmit RD 6177



Danach geht die α - Umwandlung wesentlich langsamer vor sich, wenn man als Ausgangssubstanz Bayerit anstelle von Böhmit verwendet.

3.5) Untersuchung über den Einbau der Dotierung in α - Al_2O_3 mit und ohne Fluorzusatz:

Es wurde vermutet, daß Fluor im Gitter des Aluminiumoxyds den Sauerstoff verdrängen kann und damit die Kationenfehlstellen-dichte bzw. die Selbstdiffusion erhöhen würde. Dann wäre natürlich auch die Möglichkeit gegeben, die Dotierung bereits bei tieferen Temperaturen in erhöhtem Maße einzubauen.

Für diese Versuche hat uns die Fa. Spence ein fluorhaltiges α - Al_2O_3 (RD 6600) zur Verfügung gestellt. Dieses Aluminiumoxyd besaß 7% Fluor und wurde aus AlF_3 hergestellt. Das Oxyd wurde vor der Zugabe der Dotierung nicht getempert. Dotiert wurde mit 1 Atom% WO_3 und 1 Atom% Li_2O . Anschließend wurden die Proben gepresst, 15 Std. lang bei 400°C getempert und dann bei 400°C ihre Leitfähigkeiten bestimmt. Daraufhin wurden die Pastillen 15 Std. lang bei 500°C getempert und dann wieder bei dieser Temperatur die Leitfähigkeitswerte ermittelt.

Um eine Vergleichsmöglichkeit zu erhalten, wurde von uns aus Bayerit RD 6176 bei 1400°C α - Al_2O_3 hergestellt. Mit diesem Aluminiumoxyd ohne Fluorzusatz wurden nun die gleichen Versuche wie mit dem fluorhaltigen α - Al_2O_3 angestellt.-

Die Preßlinge, hergestellt aus diesen Oxyden, hatten eine relativ hohe Raumerfüllung von ca. 52%. -

Die Leitfähigkeitsmessungen haben ergeben, daß der Fluorzusatz eine Leitfähigkeitserhöhung um ca. eine Zehnerpotenz bezüglich des reinen Al_2O_3 bewirkt. Hinsichtlich des Einbaus der Dotierung hat sich der Fluorzusatz nicht sehr stark ausgewirkt. Im Falle der WO_3 - Dotierung bewirkte das zugesetzte Fluor eine zusätzliche Leitfähigkeitszunahme von ca. 130%, im Falle des Li_2O eine solche von ca. 170%. -

4) Diskussion der Meßergebnisse:

4.1) Aktivierungsenergie und Fermikante:

Es wurde schon des öfteren die Frage diskutiert, welche physikalische Bedeutung der in der Beziehung

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

vorkommenden Aktivierungsenergie ΔE der Leitfähigkeit zuzuordnen ist. Auch im Falle unserer Meßergebnisse soll diese Frage erörtert werden.-

Aus theoretischen Überlegungen ergeben sich für die Energie der Fermikante in Halbleitern folgende grundlegenden Gleichungen (Lit.31):

$$E_F = E_V - kT \cdot \ln \frac{p}{N_V} \quad (17)$$

$$E_F = E_C + kT \cdot \ln \frac{n}{N_C} \quad (18)$$

wobei E_C die Energie des unteren Randes des Leitfähigkeitsbandes und E_V die Energie des oberen Randes des Valenzbandes bedeuten. N_C bzw. N_V ist die Zustandsdichte im Leitfähigkeits- bzw. Valenzband. n bzw. p bedeutet die Anzahl der Elektronen bzw. Defektelektronen.

Durch Umformung von (17) und (18) ergibt sich das wichtige Massenwirkungsgesetz:

$$n \cdot p = N_C \cdot N_V \cdot e^{-\frac{E_C - E_V}{kT}} = n_i^2 \quad (19)$$

n_i = "Inversionsdichte"

Im Falle unseres eigenhalbleitenden Aluminiumoxyds ist die Zahl aller Elektronen im Valenz- und Leitungsband zusammengekommen temperaturunabhängig und die Konzentration der Leitungselektronen im Leitungsband gleich der Konzentration der Löcher im Valenzband:

$$n = p$$

Daraus folgt für die Inversionsdichte:

$$n_i = n = p = (N_C \cdot N_V)^{1/2} \cdot e^{-\frac{E_C - E_V}{2kT}} \quad (20)$$

$$\text{ferner ist: } N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (21a)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_p k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (21b)$$

m_n = effektive Masse des Elektrons; m_p = effektive Masse des Defektelektrons; h = Planck'sches Wirkungsquantum.

Mit Hilfe dieser Ausdrücke läßt sich die Lage der Fermikante berechnen:

$$E_F = 1/2(E_C + E_V) + 3/4 kT \cdot \ln \frac{m_p}{m_n} \quad (22)$$

Aus (22) ist zu ersehen, daß die Fermikante im Zustand der Eigenhalbleitung praktisch in der Mitte zwischen E_C und E_V liegt. Diese Lage ist ferner auch bis auf kleine Unterschiede von m_n und m_p unabhängig von der Temperatur.-

Unsere Ergebnisse lassen sich nun weitgehend klären, wenn man annimmt, daß die von uns ermittelte Aktivierungsenergie ΔE in unmittelbaren Zusammenhang mit der Lage der Fermikante steht, d.h.

$$\Delta E = f(E_F) \quad (23)$$

Die in Kap. 3.312) gebrachten Leitfähigkeitsmessungen haben sowohl bei den dotierten wie undotierten Proben praktisch die gleiche Aktivierungsenergie ΔE ergeben. Diese Tatsache läßt sich so deuten, daß die angelagerten Störstellen in diesem Falle bereits dissoziiert waren und daher E_F sowohl bei den dotierten wie undotierten Proben in der Mitte von E_C und E_V liegt. Das gleiche gilt für die in Kap. 3.313) beschriebenen TiO_2 - Dotierungen.

Bei den anderen Leitfähigkeitsmessungen ergaben sich häufig erst

bei höheren Temperaturen gleiche Aktivierungsenergien zwischen den dotierten und undotierten Proben, während sich im Bereich tieferer Temperaturen kleine Unterschiede von ΔE einstellten. Diese letztgenannte Tatsache wäre dann so zu erklären, daß bei tieferen Temperaturen in diesen Fällen noch keine Störstellener-schöpfung, sondern noch eine gewisse Störstellenreserve vorliegt. Daher kommt E_F erst bei höheren Temperaturen zwischen E_C und E_V zu liegen.-

4.2) Isolatornatur und Leitungsmechanismus des Aluminiumoxyds:

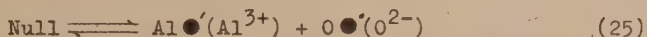
Das Bändermodell sagt aus, daß ein vollbesetztes Band zur Leitfähigkeit nichts beiträgt und ein Festkörper nur dann ein metallischer Leiter sein kann, wenn sein Bändermodell unvollständig besetzte Bänder aufweist.

In Ionenkristallen ist bei diesen Überlegungen natürlich die vollständige bzw. unvollständige Besetzung der Schalen in den Ionen und nicht in den neutralen Atomen zu betrachten.

Im Falle des Aluminiumoxyds haben sowohl die Al^{3+} - Ionen wie die O^{2-} - Ionen abgeschlossene Achterschalen, vollbesetzte 1s, 2s und 2p Terme, was die Isolatornatur des Aluminiumoxyds bewirkt.- Das Bändermodell zeigt also ein vollbesetztes Band, gefolgt von einem "verbotenen" Band und darauf wieder ein erlaubtes aber leeres Band. In voller Gültigkeit ist aber eine derartige Elektronenverteilung auf das Bänderschema nur bei $T = 0^\circ K$ möglich. Bereits bei jeder endlichen Temperatur werden Elektronen aus dem vollbesetzten Band ins leere Leitfähigkeitsband gehoben. Da Aluminiumoxyd auch noch bei hohen Temperaturen gut isoliert, ist anzunehmen, daß die Breite der verbotenen Zone sehr groß ist.-

Den Leitungsmechanismus korpuskular zu erklären, bereitet gewisse gedankliche Schwierigkeiten:

Man kann zwei mögliche Grenzfälle durch folgende symbolische Gleichungen angeben:



Diese Gleichungen sind nun folgendermaßen zu deuten:

Das am Al^{2+} - Ion auftretende Elektron ist hauptsächlich am Ort der Al^{3+} - Ionen lokalisiert, aber infolge des wellenmechanischen Tunneleffekts über viele Al^{3+} - Ionen verschmiert. Die Bindungsverhältnisse sind also ganz andere als bei strenger Lokalisierung. Prinzipiell das gleiche gilt natürlich auch für die an Al^{3+} bzw. O^{2-} auftretenden Defektstellen, die zur Bildung von Al^{4+} bzw. O^- führen.

Trotzdem ist vielleicht mehr Gleichung (25) für den Mechanismus des eigenhalbleitenden Aluminiumoxyds bestimmend, also die Ausbildung sogen. "Superoxydionen" O_2^{2-} , wie sie bereits SCHOTTKY (Lit.32) (Lit.33) bei verschiedenen oxydischen Halbleitern vorgeschlagen hat, da die Bildung von Al^{4+} - Ionen energetisch unwahrscheinlich wäre.-

5) Zusammenfassung:

Voruntersuchungen an undotierten Al_2O_3 - Proben haben gezeigt, daß verschiedene Preßdrucke im Druckintervall von 30 - 80 at. die Leitfähigkeit praktisch nicht beeinflussen. Ferner konnte die Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes bestätigt werden.

Leitfähigkeitsmessungen an α - und γ - Al_2O_3 - Proben, die aus verschiedenen Ausgangssubstanzen hergestellt und verschieden dotiert waren, ergaben immer einen Leitfähigkeitsanstieg hinsichtlich der undotierten Proben, was eindeutig auf eine Eigenhalbleitung hinwies. Dabei wurden zweierlei Dotierungsmethoden angewendet: Aluminiumäthylatfällungen in Gegenwart der Dotierung und thermischer Einbau der Dotierung in Al_2O_3 . Bereits dotierte Proben, die 15 Std. lang bei 820°C getempert waren, wurden wieder rückdotiert. Durch diese Rückdotierung ergab sich keinerlei Leitfähigkeitsänderung.-

Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck an Proben mit hoher Raumerfüllung lassen ebenfalls auf eine Eigenhalbleitung im Al_2O_3 schließen. Der Grund für die Änderung der Leitfähigkeit ist die Chemisorption des Sauerstoffs am Halbleiter.-

Die Aufnahme von Strom - Spannungskennlinien an Doppelrand-schichten haben an p,n - Anordnungen deutliche, an n,n-bzw. p,p-Anordnungen praktisch keine Gleichrichtereffekte ergeben, woraus sich wieder ein Kriterium für die Annahme einer Eigenhalbleitung ergab.-

Paramagnetische Elektronenresonanzspektren an grauen und weissen Aluminiumoxydproben machen wahrscheinlich, daß graues Al_2O_3 n - leitend ist.

Leitfähigkeitsmessungen beim thermischen Abbau verschiedener Aluminiumhydroxyde ergeben gewisse Aufschlüsse über die Struktur dieser Hydroxyde und Anhaltspunkte über die Phasenfolge der verschiedenen Aluminiumoxyde.-

Einbauversuche von Dotierungen in fluorhaltiges α - Al_2O_3 haben gezeigt, daß das Fluor den Einbau nicht sehr stark begünstigt.-

Auch aus der Aktivierungsenergie ΔE der Leitfähigkeit bzw. der Lage der Fermikante lassen sich gewisse Rückschlüsse auf die Eigenhalbleitung des Aluminiumoxyds ziehen.-

6) Literaturverzeichnis.

- 1.- W.HARTMANN: Z.Physik 102,709 (1936)
- 2.- G.HAASE u.K.HELDT: Z.Angew.Physik VI Bd.,Heft 4, 157(1954)
- 3.- A.BEER: Diplomarbeit,Phys.-Chem.Inst.d.Uni.München,1960
- 4.- H.RÖGENER: Z.Elektrochem.46,96 (1941)
- 5.- D.SCHULTZE: Dissertation Uni.München,(1958)
- 6.- G.M.SCHWAB: Angew.Chem.67,433 (1955)
- 7.- J.D.BAKER u.G.J.JENKINS: Advances in Catalysis VII,1,(1955)
- 8.- H.NOLLER: Angew.Chem.68,761 (1956)
- 9.- G.M.SCHWAB: Trans.Farad.Soc.42,689 (1946)
Z.Elektrochem.53,274 (1949)
- 10.- G.M.SCHWAB u.J.BLOCK: Z.Elektrochem.58,756 (1954)
J.Phys.Chem.1,42 (1954)
- 11.- H.SCHWARZENBACH: Die Komplexometr.Titr.,Verl.F.Enke,
Stuttgart,Seite 75.
- 12.- E.KAUER u.O.E.KLINGER: Z.Elektrochem.63,927 (1959)
- 13.- W.ZACHARIASEN: Zit.aus E.RYSCHKEWITSCH: Oxydkeramik d.Ein-
stoffsysteme,Springer Verl.,Berlin,125 (1948).
- 14.- v.WARTENBERG: Zit.aus Landolt-Börnstein,Phys.-Chem.Tab.
Bd.2,Seite 1418.
- 15.- H.ZEISE: Thermodynamik,S.Hirzel Verl.,Leipzig,1954
Bd.III,Seite 126.
- 16.- J.FOITZICK: Dissertation Uni.München,(1961)
- 17.- M.BEVAN,J.SHELTON u.J.ANDERSON: Journ.Chem.Soc.London
s.Seite 1729 (1948)
- 18.- B.DAWYDOW: Techn.Physics UdSSR 5,87 (1938)
- 19.- A.W.JOFFÉ: Journ.techn.Physik,UdSSR 18,1498 (1948)
- 20.- W.van GEEL: Physica XVII 761 (1951)
- 21.- A.I.GUBANOW: Journ.techn.Physik UdSSR 20,1287 (1950)
- 22.- W.SHOCKLEY: Bell Syst.techn.Journ.28,435 (1949)
- 23.- H.K.HENISCH: Rectifying Semi-Conductor Contacts
Oxford (1957),Seite 100.
- 24.- J.REISBERG: Private Mitteilung,s.a.Dissertation
Uni.München (1961)
- 25.- F.JUILLET,M.PRETTRE u.S.TEICHNER: Comptes rendus,Acad.Sci.,
Paris,248,555 (1959)

- 26.- G.JOHNSON u.A.WEYL: Journ.Amer.ceram.Soc.32,398 (1949)
- 27.- H.SCHMÄH: Z.f.Naturforsch.1,323 (1946)
- 28.- M.K.DAY u. V.HILL: Journ.Phys.Chem.57,946 (1953)
- 29.- W.RAMSAY: Journ.chem.Soc.London 32,395 (1877)
- 30.- M.GUICHARD: Bull.Soc.chim.France 37,381 (1925)
- 31.- E.SPENKE: Elektronische Halbleiter, Springer Verl., Berlin
1956, Seite 292.
- 32.- W.SCHOTTKY: Z.f.Elektrochem.45,33 (1939)
- 33.- B.GUDDEN u.W.SCHOTTKY: Phys.Zeitschr.36,717 (1935)

Lebenslauf

Am 30.11.1935 wurde ich in München geboren als zweiter Sohn des Polizeibeamten August Beer und dessen Ehefrau Kreszentia Beer, geb. Ewald.

In die Volksschule ging ich von 1942 - 1947 in München, Weilheim und Schwandorf. Anschließend besuchte ich das Wittelsbacher Gymnasium in München, wo ich im August 1956 absolvierte.

Im November 1956 begann ich das Studium der Physik an der Technischen Hochschule in München. Im Juli 1958 legte ich das Vordiplomexamen ab. Im Mai 1959 ließ ich mich an der Universität München immatrikulieren. Seit Mai 1959 bin ich am Physikalisch - Chemischen Institut der Universität, unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.G.-M. Schwab, mit der Durchführung meiner Diplomarbeit und der vorliegenden Doktorarbeit beschäftigt.

